

# Kinetika polimerizacije 1,3-dinitrozobenzena u čvrstom stanju

---

**Pavković, Margareta**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:873901>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-13**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Margareta Pavković

**KINETIKA POLIMERIZACIJE 1,3–  
DINITROZOBENZENA U ČVRSTOM  
STANJU**

**Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku  
Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Biljan.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ pod nazivom Organic molecules in condensed phase: interactions and modeling (7444).

## Zahvale

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivani Biljan na stručnom vodstvu i velikoj potpori tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Također, zahvaljujem svim prijateljima i kolegama koji su smijehom i druženjima uljepšali moje studiranje.*

*Iskreno hvala mojoj mami Elizabeti i sestri Gabrijeli na najvećoj ljubavi i podršci bez kojih ne bih mogla proći vrijeme studija.*

*Puno hvala Ivanu na ljubavi i strpljenju.*

*Hvala dragom Bogu koji me uvijek čuva i prati na mom životnom putu.*

*Ovaj diplomski rad posvećujem svojem tati Damiru koji više nije s nama, ali sam sigurna da bi bio ponosan.*

|   |            |
|---|------------|
| <b>SAŽETAK.....</b>   | <b>VI</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>   | <b>VII</b> |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>  | <b>3</b>   |
| <b>2.1. Aromatski C–nitrozo spojevi .....</b>   | <b>3</b>   |
| 2.1.1. Svojstva .....   | 3          |
| 2.1.1.1. Monomer–dimer ravnoteža .....  | 4          |
| 2.1.2. Metode sinteze.....  | 8          |
| 2.1.2.1. Redukcijske metode .....   | 9          |
| 2.1.2.2. Oksidacijske metode .....  | 11         |
| 2.1.2.3. Ostale metode sinteze .....  | 12         |
| 2.1.3. Spektroskopske karakterizacije .....   | 12         |
| 2.1.3.1. UV/VIS spektroskopija .....  | 13         |
| 2.1.3.2. Spektroskopija NMR.....  | 14         |
| 2.1.3.3. IR spektroskopija.....   | 15         |
| 2.1.4. Polimerizacija aromatskih C–nitrozo spojeva.....   | 16         |
| 2.1.5. Kinetička istraživanja dimerizacije u čvrstom stanju .....   | 19         |
| 2.1.6. Kinetička istraživanja polimerizacije u čvrstom stanju .....   | 23         |
| <b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>   | <b>28</b>  |
| <b>3.1. Materijali .....</b>  | <b>28</b>  |
| <b>3.2. Instrumentne metode.....</b>  | <b>29</b>  |
| <b>3.3. Sintaza 1,3–dinitrozobenzena.....</b>   | <b>30</b>  |
| <b>3.4. Kinetička mjerenja .....</b>  | <b>31</b>  |
| 3.4.1. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize .....                               | 31         |
| 3.4.2. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije.....                              | 32         |
| <b>3.5. Termička disocijacija.....</b>  | <b>32</b>  |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>  | <b>33</b>  |
| <b>4.1. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize polimera u čvrstom stanju.....</b> | <b>33</b>  |
| <b>4.2. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije u čvrstom stanju .....</b>       | <b>39</b>  |
| <b>4.3. Utjecaj topokemijske okoline na kinetiku polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena .....</b>                  | <b>44</b>  |

---

|   |            |
|---|------------|
| 4.4. Ispitivanje termičke disocijacije polimera 1,3–dinitrozobenzena..... | 45         |
| 4.5. Termička istraživanja polimera 1,3–dinitrozobenzena .....            | 45         |
| 4.6. Topljivost polimera 1,3–dinitrozobenzena.....                        | 46         |
| <b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>   | <b>47</b>  |
| <b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>                          | <b>48</b>  |
| <b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>                                       | <b>49</b>  |
| <b>§ 8. DODATAK.....</b>  | <b>50</b>  |
| <b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>   | <b>LII</b> |



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno–matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KINETIKA POLIMERIZACIJE 1,3–DINITROZOBENZENA U ČVRSTOM STANJU

Margareta Pavković

U sklopu ovog rada istražena je kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena u čvrstom stanju u različitim topokemijskim okolinama. 1,3–Dinitrozobenzen sintetiziran je redukcijom 1,3–dinitrobenzena do odgovarajućeg hidroksilamina, koji je potom oksidiran do 1,3–dinitrozobenzena. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena istražena je nakon kriogene fotolize polimera u KBr pastili pri kriogenim uvjetima te nakon kriogene depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida. Kinetike reakcija polimerizacije praćene su pri različitim temperaturama vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Iz temperaturne ovisnosti koeficijenta brzina reakcija određeni su aktivacijski parametri za reakciju polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena.

(51 stranica, 30 slika, 6 tablica, 16 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: aromatski C–nitrozo spojevi, čvrsto stanje, dinitrozobenzeni, kinetika, polimerizacija

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Ivana Biljan
  2. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
  3. izv. prof. dr. sc. Željka Soldin
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Datum diplomskog ispita: 22. studeni 2018.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### KINETICS OF POLYMERIZATION OF 1,3-DINITROSOBENZENE IN SOLID STATE

Margareta Pavković

Within this work, kinetics of solid-state polymerization of 1,3-dinitrosobenzene in different topochemical environments was studied. 1,3-Dinitrosobenzene was synthesised by reduction of 1,3-dinitrobenzene to corresponding hydroxylamine, which was subsequently oxidized to 1,3-dinitrosobenzene. Kinetics of polymerization of 1,3-dinitrosobenzene was studied after cryogenic photolysis of polymers in KBr pellet and after cryogenic deposition of monomers on cesium iodide surface. Kinetics of polymerization was followed by time-resolved IR spectroscopy at different temperatures. Activation parameters for the polymerization reaction of 1,3-dinitrosobenzene were calculated from the temperature dependence of the reaction rate constants.

(51 pages, 30 figures, 6 tables, 16 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aromatic C-nitroso compounds, dinitrosobenzenes, kinetics, polymerization, solid state

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Reviewers:

1. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
  2. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
  3. Dr. Željka Soldin, Associate Professor
- Substitute: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

Date of exam: 22<sup>nd</sup> November 2018



## § 1. UVOD

Tijekom zadnjih nekoliko desetljeća došlo je do velikog porasta interesa za proučavanje kemijskih reakcija u čvrstom stanju. Važnost kemije čvrstog stanja leži u njenoj širokoj primjeni u različitim područjima kao što su razvoj novih sintetskih metoda koje ne koriste otapalo, dizajn novih funkcionalnih materijala u području elektronike i poluvodiča, pretvaranje i pohrana energije, kataliza i slično. U tom kontekstu je od iznimne važnosti proučiti mehanističke osnove reakcija koje se odvijaju u čvrstom stanju.<sup>1</sup> Aromatski C–nitrozo spojevi pokazali su se kao dobar model za proučavanje organskih reakcija i njihovih mehanizama u čvrstom stanju.<sup>1</sup>

Aromatski C–nitrozo spojevi su skupina spojeva koji sadrže nitrozo (N=O) skupinu vezanu na benzenski prsten. Prisutni su kao monomeri u plinskoj fazi dok u otopini postoji ravnoteža između monomera te *Z*- i *E*-azodioksida (dimera) koja je pri sobnoj temperaturi pomaknuta prema monomerima. U kristalnom stanju, većina aromatskih C–nitrozo spojeva nalazi se u obliku dimera *E*-konfiguracije. Dimeri ili azodioksidi sadrže azodioksidnu vezu (ON=NO) koja je tek nešto jača od vodikove veze. Stoga je dimerizacija vrlo osjetljiva na reakcijske uvjete. Dimeri u kristalnom stanju pri kriogenim uvjetima podliježu fotodisocijaciji.<sup>2,3</sup> Kada se uzorak azodioksida u KBr pastili pri kriogenim temperaturama ozrači UV svjetlom, dolazi do cijepanja azodioksidne (ON=NO) veze pri čemu nastaju nitrozo monomeri. Zagrijavanjem na sobnu temperaturu, molekule monomera ponovno dimeriziraju u azodiokside. Takve reakcije mogu se pratiti IR spektroskopijom jer monomeri i dimeri aromatskih C–nitrozo spojeva posjeduju karakteristične vibracijske vrpce u IR spektru. Dimerizacija aromatskih C–nitrozo spojeva u čvrstom stanju posljedica je učinaka energije kristalne rešetke i odgovarajuće orijentacije molekula do koje dolazi kod specifičnog pakiranja. Mijenjanjem parametara kao što su molekulska struktura i uvjeti kristalizacije može se bitno utjecati na doseg i stereokemiju dimerizacije. Do sada je detaljno proučena kinetika dimerizacije nekoliko različito supstituiranih aromatskih C–nitrozo spojeva. Kinetička krivulja kemijske reakcije dimerizacije najčešće je eksponencijalnog oblika, dok je kinetička krivulja fazne promjene u kristalnoj rešetci, koja se također odvija za vrijeme dimerizacije, sigmoidalnog oblika.<sup>4</sup>

Aromatski dinitrozo spojevi sadrže dvije nitrozo skupine te mogu tvoriti oligomerne ili polimerne strukture povezivanjem preko azodioksidnih veza. Supstituirani dinitrozobenzeni

stoga bi mogli služiti kao građevni blokovi supramolekulskih struktura. Do sada proučeni 1,4–dinitrozobenzen u čvrstom stanju nalazi se u obliku polimera, a monomeri se mogu dobiti kriogenom fotolizom azodioksida ili depozicijom pri temperaturi od 14 K. Zagrijavanjem tako pripremljenih monomera dolazi do repolimerizacije, a kinetika polimerizacije se može pratiti pomoću IR spektroskopije promatranjem promjena u intenzitetu karakterističnih vibracija u ovisnosti o vremenu.<sup>4</sup>

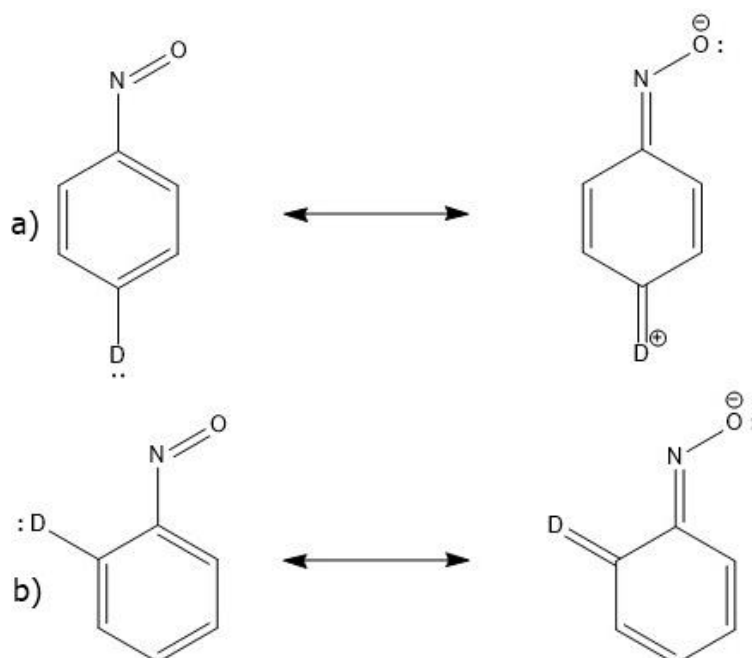
Cilj ovog diplomskog rada je proučiti kinetiku polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena u čvrstom stanju. 1,3–Dinitrozobenzen sintetiziran je reakcijom redukcije 1,3–dinitrobenzena do hidroksilamina koji je potom oksidiran do 1,3–dinitrozobenzena. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena proučena je nakon kriogene fotolize polimera u KBr pastili te nakon kriogene depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida. Kinetike reakcija polimerizacija praćene su pri različitim temperaturama vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Iz temperature ovisnosti koeficijenta brzina reakcija određeni su aktivacijski parametri za reakciju polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Aromatski C–nitrozo spojevi

#### 2.1.1. Svojstva

Sama priroda aromatskog prstena uvelike utječe na ponašanje aromatskih C–nitrozo spojeva, kako u otopini, tako i u čvrstoj fazi. Zbog toga su svojstva nitrozoarena znatno drugačija od svojstava nitrozoalkana. Aromatska skupina u nitrozoarenima pokazuje svoj utjecaj na dva glavna načina. Prvi je taj da se u slučaju kada je nitrozo skupina u susjedstvu drugih supstituenata javljaju sterički efekti koji utječu na orijentaciju nitrozo skupine relativno ravnini aromatskog prstena. Drugi utjecaj aromatske skupine u nitrozoarenima je pojava značajnih elektronskih efekata kada se elektron–donorski supstituenti nalaze u *ortho*– ili *para*–položaju u odnosu na nitrozo skupinu. U molekulama nitrozoarena dolazi do rezonantne stabilizacije u prisutnosti elektron–donorskih skupina. Zbog elektronske delokalizacije nastaju kinoidne mezomeričke strukture kako je prikazano na slici 1.<sup>5</sup>



**Slika 1.** Rezonantne strukture derivata nitrozobenzena s elektron–donorskom skupinom D u a) *para*– i b) *ortho*–položaju u odnosu na elektron–akceptorsku nitrozo skupinu

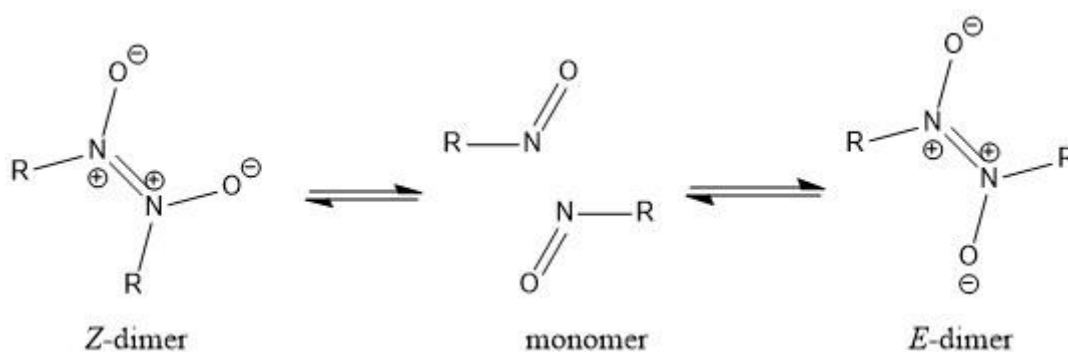
Dvije posljedice konjugacije elektron–donorske skupine s nitrozo skupinom u derivatima nitrozobenzena su skraćivanje C–N veze između aromatskog prstena i dušika nitrozo skupine te produživanje N–O veze unutar nitrozo skupine. Za dimetilamino elektron–donorsku skupinu dolazi do skraćivanja C–N veze za 0,023 Å te produživanja N–O veze za 0,009 Å.<sup>4</sup>

Nasuprot tome, ako se na nitrozobenzenu veže elektron–akceptorska skupina, dolazi do produživanja C–N veze te skraćivanja N–O veze unutar nitrozo skupine. Ako je elektron–akceptor NO<sub>2</sub> skupina, tada se C–N veza produžuje za 0,011 Å, a N–O veza skraćuje za 0,004 Å.<sup>4</sup>

Najzanimljivije svojstvo nitrozo skupine je da se može ponašati na dva različita načina: kao nukleofil te kao meta za napad nukleofila. Dušikov atom nitrozo skupine posjeduje *n*–elektrone i ponaša se kao nukleofil. Međutim, budući da je elektronegativniji kisikov atom u susjedstvu, isti dušikov atom je parcijalno pozitivno nabijen i može primiti elektronski par od nukleofila.

#### 2.1.1.1. Monomer–dimer ravnoteža

Aromatski C–nitrozo spojevi prisutni su kao monomeri u plinskoj fazi, dok u otopini postoji ravnoteža između monomera te *Z*– i *E*–azodioksida (dimera) koja je pri sobnoj temperaturi pomaknuta prema monomernom obliku. U čvrstom stanju, većina aromatskih C–nitrozo spojeva nalazi se u obliku dimera *E*–konfiguracije. Ravnoteža između monomera i dimera u otopini prikazana je na slici 2.<sup>2</sup>



**Slika 2.** Dimerizacija C–nitrozo spojeva te disocijacija azodioksidnih *Z*–(cis) i *E*–(trans) dimera u otopini

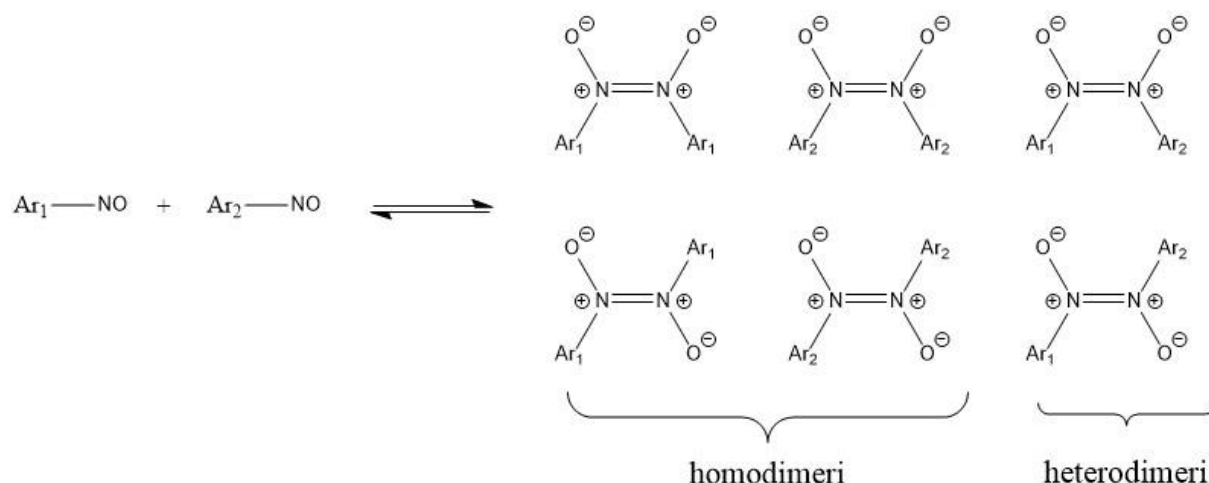
Azodioksidi podliježu *cis-trans* izomerizaciji. Unimolekularna *cis-trans* izomerizacija, odnosno direktna rotacija oko N=N veze je simetrijski zabranjena te se izomerizacija u otopini odvija isključivo preko monomera, tj. mehanizmom disocijacije–asocijacije.<sup>5</sup> Pritom prvo dolazi do disocijacije jednog od stereoizomera azodioksida u nitrozo monomere, koji zatim ponovno dimeriziraju u drugi stereoizomerni oblik azodioksida.

Disocijacija azodioksida je termodinamički favorizirana pri sobnoj temperaturi u otopini, osim u iznimnim slučajevima 2–nitrozopiridina te *ortho*–disupstituiranih nitrozobenzena. Dimerizacija 2–nitrozopiridina je favorizirana pri sobnoj temperaturi zbog njihove elektrondeficijentne prirode, dok se veći udio dimerne forme u otopini kod *ortho*–disupstituiranih nitrozobenzena može protumačiti smanjenom stabilizacijom monomera. Sterički efekti do kojih dolazi dvostrukom *ortho*–supstitucijom prisiljavaju nitrozo skupinu izvan ravnine aromatskog prstena te se zbog toga smanjuje konjugacija, a time i rezonantna stabilizacija.<sup>5</sup>

Poznato je također da su termodinamički parametri  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  za disocijaciju *cis*–dimera u otopini veći od onih izmjerenih za *trans*–dimere. U većini sustava kompenzacija entalpije i entropije dovodi do nastajanja značajnih količina i *cis*– i *trans*–dimera s nešto većim udjelom *cis*–izomera. Veće vrijednosti  $\Delta S^\circ$  za disocijaciju *cis*–dimera pripisuju se povećanju rotacijske slobode oko C–N veze koja je više ograničena u *cis*– nego u *trans*–izomerima.<sup>5</sup>

Otapalo ima velik utjecaj na položaj ravnoteže između monomernog i dimernih oblika aromatskih C–nitrozo spojeva u otopini. Što je otapalo polarnije, to će ravnoteža u otopini biti više pomaknuta na stranu dimera, osobito u slučaju kada se radi o otapalu koje je donor vodikovih veza. *Cis*–azodioksidi tipično imaju veliki ukupni dipolni moment, dok *trans*–azodioksidi aromatskih C–nitrozo spojeva imaju mali ukupni dipolni moment. Kao rezultat toga, dipol–dipol interakcije imaju veliki doprinos stabilizaciji *cis*–azodioksidnih dimera u otopini.<sup>6</sup>

Prisutnost različito supstituiranih aromatskih C–nitrozo spojeva u otopini i čvrstom stanju može dovesti do kompetitivnog nastajanja različitih azodioksida, simetričnih i asimetričnih (slika 3). Azodioksidi nastali iz jednog nitrozo spoja nazivaju se homodimeri, dok se azodioksidi nastali iz različitih nitrozo spojeva nazivaju heterodimeri. Kada se uzme u obzir i geometrijski izomerizam, ukupno može nastati šest različitih azodioksida kombinacijom dva različita nitrozoarena (slika 3).<sup>5</sup>



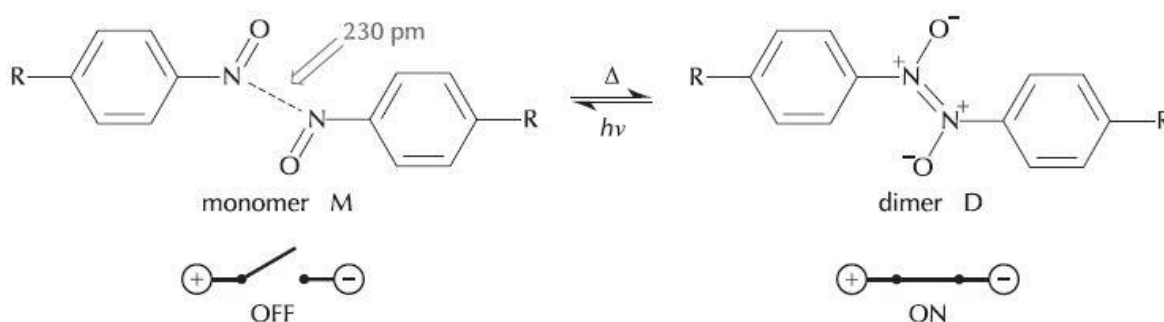
**Slika 3.** Prikaz mogućih homo– i heterodimera koji mogu nastati reakcijama dimerizacije dva različita nitrozoarena

Dimerizacija može biti selektivna prema nastanku heterodimera u slučaju kada su steričke smetnje prevelike te sprječavaju nastanak homodimera. To se može dogoditi u slučaju kada su aromatski spojevi supstituirani velikim skupinama u *ortho*–položaju pa je time dimerizacija među istovjetnim molekulama sterički spriječena, dok se povezivanje s neometanim aromatskim C–nitrozo spojem događa olakšano. Mogućnost nastanka heterodimera potaknula je istraživanja utjecaja elektronskih efekata na heterodimerizaciju. Supstituenti u *meta*– i *para*–položaju bitno utječu na sposobnost dimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva. Proučavanjem reakcija između različito supstituiranih nitrozoarena otvara se mogućnost detaljnijeg uvida u koncept selektivnosti. Ustanovljeno je da *p*–nitronitrozobenzen pokazuje najmanju selektivnost dok je *p*–metoksinitrozobenzen najselektivniji u stvaranju heterodimera. Selektivnost nastanka heterodimera razlikuje se u otopini i u čvrstom stanju, što pokazuje velik utjecaj energije te strukture kristalne rešetke na formiranje azodioksida.<sup>5,6</sup>

U čvrstom stanju, većina aromatskih C–nitrozo spojeva prisutna je u obliku azodioksida. Budući da je do sada okarakterizirano puno različitih nitrozoarena, moguće je istražiti utjecaj strukture monomernih formi na nastajanje dimera u čvrstom stanju. Međutim, uvođenje različitih supstituenata u *para*–položaj u odnosu na nitrozo skupinu može promijeniti ravnotežu između monomernog i dimernog oblika. Ako se u *para*–položaj uvede elektron–donorska skupina, npr. amino, amidna i eterska, tada preferirano nastaju monomeri takvih nitrozo spojeva. Supstitucija u *ortho*–položaju favorizira dimerne krutine, osim u slučaju amino i amidne skupine, dok supstitucija u *meta*–položaju favorizira nastanak dimera u čvrstom stanju,

čak i u slučaju amidne skupine. Uočeni utjecaj amino i amidne skupine u *para*- i *ortho*-položaju pokazuje da rezonancija igra važnu ulogu u tome hoće li u čvrstom stanju doći do dimerizacije. Rezonantna stabilizacija se uvelike gubi kada nitrozoareni dimeriziraju u azodioksidge, te stoga u prisutnosti jakog elektron-donorskog supstituenta nije povoljan nastanak azodioksidge. Suprotno tome, kod nitrozoarena supstituiranih elektron-akceptorskim skupinama dolazi do nastanka dimera u čvrstom stanju budući da takvi supstituenti smanjuju utjecaj aromatskog prstena na elektronsku gustoću nitrozo skupine.<sup>5</sup>

Molekula nitrozobenzena u dimernom obliku te gotovo svi do sada istraživani derivati nitrozobenzena sa supstituentima u *meta*- i *para*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu u čvrstom stanju pri kriogenim temperaturama pokazuju fotokromni učinak. Kada se uzorak azodioksidge u KBr pastili ozrači UV svjetlom pri temperaturi od ~12 K, dolazi do fotokromnog učinka koji je vidljiv kao promjena boje. Prije ozračivanja UV svjetlom, uzorak azodioksidge je najčešće bezbojan ili žućkasti, a nakon ozračivanja boja se mijenja u plavu ili zelenu. Takav proces posljedica je cijepanja ON=NO azodioksidge veze. Kada se uzorak zagrije na sobnu temperaturu, molekule ponovno dimeriziraju u azodioksidge, a reakcija se vizualno opaža kao nestanak karakteristične boje monomera. Hlađenje i fotodisocijacija nakon čega slijedi zagrijavanje i termička dimerizacija predstavljaju novi fotokromni i termokromni sustav. Isti uzorak može se reproducibilno prevoditi u jedan ili drugi oblik. Ono što je zanimljivo kod ovog sustava jest to da se, za razliku od većine poznatih fotokromnih sustava, cijepa i ponovno stvara samo jedna kemijska veza, ona među dušikovim atomima kako je prikazano na slici 4.<sup>2</sup>



**Slika 4.** Prikaz fototermičkog stvaranja i cijepanja azodioksidge veze. Ovaj fotokromni sustav čini molekularni prekidač isključivi – uključivi (*engl.* OFF–ON switch). Preuzeto iz: I.

Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.

Neki od ispitivanih spojeva prilikom fotolize na niskoj temperaturi od oko 100 K pokazuju i transformaciju monokristal–monokristal koja je omogućila uvid u stereokemijske detalje ovog procesa. Na temelju kristalne strukture monomera *p*-bromnitrozobenzena nastalog fotolizom *E*-dimera utvrđeno je da dušikovi atomi nakon cijepanja azodioksidne veze i dalje ostaju na maloj međusobnoj udaljenosti od 230 pm (Slika 4), koja je čak za 23 % manja od zbroja van der Waalsovih radijusa dušikovih atoma.<sup>7</sup>

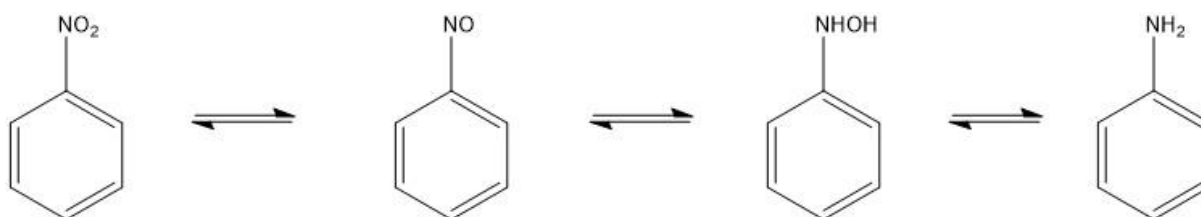
Kidanje i stvaranje kemijske veze u čvrstom stanju pod utjecajem svjetla, odnosno temperature može poslužiti kao model za oblikovanje novih prekidača uključ–isključ kao elemenata u budućoj molekularnoj elektronici. Za širu primjenu takvih sustava, najvažnije je pronaći takve supstrate koji će pokazivati opisani fotokromni učinak pri puno prikladnijim uvjetima, bliže sobnoj temperaturi. Neki derivati nitrozobenzena su fotokromni već pri 300 K, što potiče daljnja istraživanja takvih sustava.

### 2.1.2. Metode sinteze

Osnovne metode pripreme aromatskih C–nitrozo spojeva uključuju redukciju nitro prekursora ili oksidaciju amino prekursora.<sup>5</sup> Neki drugi pristupi sintezi uključuju direktnu nitrozaciju te enzimski kataliziranu sintezu aromatskih C–nitrozo spojeva.

Nitrozobenzen, kao roditeljski aromatski C–nitrozo spoj, prvi puta je sintetizirao Adolf von Baeyer reakcijom difenilžive ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>Hg s nitrozil–bromidom (NOBr) 1869 godine.

Nitrozo spojevi nalaze se na redoks skali između graničnih amino i nitro derivata kao što je prikazano na slici 5.



**Slika 5.** Redoks skala od nitro– do aminobenzena

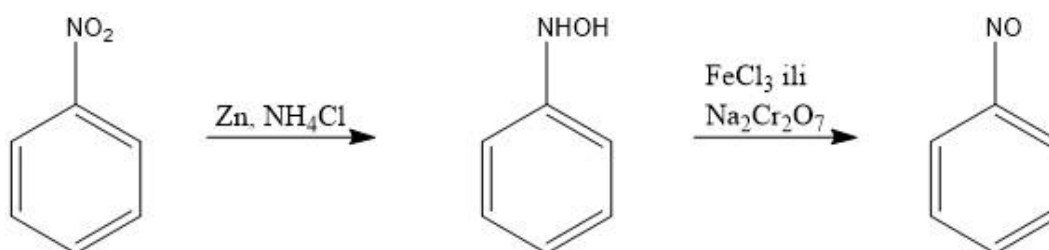
Iznimno je važno pronaći optimalne reakcijske uvjete kako ne bi došlo do potpune oksidacije ili redukcije, s obzirom da se nitrozobenzen nalazi na sredini redoks skale. Također, postoji mogućnost nastanka nusprodukata, npr. azoksi i azo derivata. Kako bi se izbjegle navedene



poteškoće, optimizirani su klasični načini sinteze i reakcijski uvjeti, te su razvijeni neki specifični reagensi i metode za sintezu. Nadalje, predložene su metode izolacije koje ne koriste otapalo, a temelje se na pročišćavanju derivata nitrozobenzena sublimacijom.

### 2.1.2.1. Redukcijske metode

Polazni materijali za pripremu nitrozo spojeva redukcijskim metodama su nitro derivati, a u slučaju aromatskih molekula radi se o supstituiranim nitrobenzenima. Tijekom zadnjih sto godina razvijene su različite redukcijske metode za pripravu nitrozo spojeva iz nitro derivata te su testirane metode za moguću primjenu u industrijskoj sintezi. Kao reducens i/ili katalizatori mogu se koristiti različiti spojevi kao što su metali, metalni amalgami te metalni oksidi. Neki oksidi mangana koriste se kao katalizatori u reakcijama redukcije na velikim skalama. Specifičan mehanizam redukcije koristeći metal ili metalni oksid uključuje prijenos jednog elektrona (*engl.* single electron transfer). Poznati jaki reducens kao što su Sn,  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ , Fe + HCl,  $\text{H}_2/\text{Pt}$  prevode nitro u amino skupinu, dok nasuprot tome slabiji reducens kao što je npr. cink u prahu prevode pri kontroliranim pH uvjetima nitro skupinu do hidroksilamina, koji se zatim u sljedećem koraku može oksidirati do nitrozobenzena koristeći  $\text{FeCl}_3$  ili  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u sumpornoj kiselini, kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Redukcijska metoda sinteze nitrozobenzena

U drugom koraku koji predstavlja oksidaciju hidroksilamina do nitrozobenzena, mogu se koristiti i druga oksidacijska sredstva kao što su perjodna kiselina, perjodati te srebrov (I) karbonat. Glavni nedostatak oksidacijskog koraka je nastanak nusprodukata u sporednim reakcijama. Naime, nitrozobenzen u kondenzacijskoj reakciji s hidroksilaminskim međuproduktom daje azoksi nusprodukt.

Velik broj policikličkih aromatskih nitro spojeva, a posebno heterociklički spojevi, mogu se reducirati do nitrozo analoga adicijom Grignardovog reagensa iza čega slijedi reakcija s jakom kiselinom. Nedostatak ovakve redukcijske metode jest to da često rezultira smjesom *ortho*- i *meta*-supstituiranih derivata nitrozobenzena.

Osim navedenih klasičnih redukcijskih metoda, razvijene su elektrokemijske i fotokemijske redukcije nitroaromatskih prekursora. U načelu, elektrokemijske redukcije slijede isti reakcijski put preko formiranja hidroksilaminskog međuprodukta. Takve metode najčešće uključuju standardnu elektrokemijsku sintezu ili posebno konstruirane elektrode. Elektrokemijskom redukcijom uspješno se mogu sintetizirati i različito supstituirani nitrozobenzeni sa supstituentima u *ortho*-, *meta*- i *para*-položaju i to s visokim iskorištenjem reakcija. Aromatski nitro spojevi mogu se reducirati do nitrozo derivata koristeći zlatnu elektrodu, gdje se elektrokemijska reakcija odvija na površini elektrode.

Fotoredukcija supstituiranih nitrobenzena najčešće ne završava s odgovarajućim nitrozo derivatima. Preferirani su produkti pregradnje sa supstituiranim *ortho*-položajem. Reakcija koja ima sintetsku vrijednost bi mogla biti fotoredukcija nitrobenzena u prisutnosti kalijevog cijanida (KCN) gdje se kisikov atom iz nitro skupine uklanja kao cijanatni anion ( $^{-}\text{OCN}$ ) te nastaje nitrozobenzen. Ipak, ova reakcija ima ograničenu primjenu jer se nitrozo produkti mogu dobiti jedino u slučaju *para*-supstituiranih halogenskih derivata. Nitronaftalen se u sličnoj reakciji reducira isključivo do naftalena.

Iako su fotoredukcije koje kao katalizator koriste metale ili metalne okside manje efikasne od fotooksidacija, pažljivim odabirom katalizatora može se provesti sinteza ne samo nitro, već i nitrozoaromatskih spojeva. Jedan od obećavajućih katalizatora je titanijev dioksid, koji potiče fotoredukciju nitrobenzena.

Kao redukcijska metoda pripreve nitrozobenzena također je moguća i enzimska redukcija nitro spojeva. Iz industrijskih procesa poznato je da su neki flavoenzimi poznati kao OYE (*engl.* Old Yellow Enzyme) efikasni u biorazgradnji nitro eksploziva. U zadnje vrijeme testirano je puno različitih stereoselektivnih redukcija koje koriste enzime kao što su OPR1 i OPR3 izoliran iz *Lycopersicon esculentum*, OYE iz *Saccharomyces carsbergensis*, OYE2–3 iz *Saccharomyces cerevisiae*, NCR iz *Zymomonas mobilis*, YqjM iz *Bacillus subtilis* te PETN reduktaza iz *Enterobacter cloacae*. Nitroreduktaza izolirana iz *Salmonella typhimurium* prevodi nitrobenzen u smjesu koja se sastoji od nitrozobenzena, fenilhidrazina te difenilazodioksida.

Za sintezu *m*-dinitrozobenzena koristi se klasična sinteza iz odgovarajućeg dinitro prekursora preko dihidroksilamina, analogno sintezi mononitrozobenzena.

#### 2.1.2.2. Oksidacijske metode

Razvijene su brojne oksidacijske metode za sintezu aromatskih C-nitrozo spojeva iz odgovarajućih amino spojeva.

Za oksidaciju aromatskih amina mogu se koristiti različite peroksi kiseline kao što su peroksomonosumporna kiselina (Caro kiselina), peroksiocetna kiselina, 3-klorperoksibenzojeva kiselina te peroksimravlja kiselina. Nitrozoaromati se također mogu dobiti u dobrom iskorištenju oksidacijom amina vodikovim peroksidom u kombinaciji s organometalnim katalizatorima kao što su  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{hmpa})]$  (hmpa=heksametilfosforamid), *cis*- $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})_2$  (acacH=pentan-2,4-dion), metilrenijev trioksid i oksoperokso(piridin-2,6-dikarboksilato)(hmpa)molibden(VI). Kao katalizatori za ove reakcije također se mogu koristiti anorganske soli kao natrijev volframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) ili Na-EDTA.

Zahtjevi za ekološki prihvatljivim metodama, nagnali su znanstvenike da pažnju usmjere na katalizatore zelene sinteze kao što su heteropolikiseline (HPA, *engl.* heteropolyacids). Korištenjem heteropolikiselina u kombinaciji s vodikovim peroksidom dolazi do oksidacije anilina do nitrozobenzena. Takva oksidacija se provodi u trofaznom sustavu vodene otopine vodikovog peroksida, organskog otapala te Aliquat 336 surfaktanta. Važno je istaknuti da kod većine istraživanih heteropolikiselina dolazi do gotovo 100% konverzije s visokom selektivnošću u korist nitrozobenzena naspram nitrobenzena.

Klasični oksidansi kao kalijev permanganat u smjesi formaldehida i sumporne kiseline se također koriste za ovakve oksidacijske reakcije dobivanja nitrozobenzena. Najbolji rezultati dobivaju se ako se koristi smjesa popularnog naziva *Oxone* koja se sastoji od natrijevog peroksosulfata s natrijevim sulfatom i natrijevim hidrogensulfatom.

Enzimski kataliziranom oksidacijom moguće je prevesti arilamine u odgovarajuće nitrozo derivate. Jedan od enzima koji se pokazao učinkovit u *N*-oksidaciji aromatskih amina jest sirova klorperoksidaza izolirana iz *M. paradisiaca*. Aktivno mjesto klorperoksidaze je željezo unutar porfirinskog prstena te mehanizam oksidacije uključuje *N*-aktivaciju amina preko Fe(III) radikala kompleksiranog s kisikom. Ova enzimska oksidacija daje vrlo dobra iskorištenja.

U prethodnom primjeru, kao i u većini poznatih aromatskih nitrozacija, nitrozo derivat pojavljuje se kao međuprodukt koji se dalje oksidira do odgovarajućeg nitro derivata. Poznate su serije kofaktora koje sudjeluju u enzimskim oksidacijama amina. Međutim, nedavno otkriće prirodnih enzimskih sustava nudi novu perspektivu u primjeni enzima za pripremu aromatskih nitrozo spojeva. Enzim NspF izoliran iz *Streptomyces murayamaensis* katalizira biosintezu prirodnog nitrozo produkta 4,3-HNBAm (4-hidroksi-3-nitrozobenzamid) polazeći iz odgovarajućeg amino derivata. Aktivno mjesto enzima NspF sadrži dva atoma bakra koji vežu kisikov atom te formiraju peroksodibakrov(II) kompleks. Amino supstrat reagira s kisikovim atomom iz kompleksa, dolazi do eliminacije vode te se nakon toga transformira direktno u nitrozo derivat.

### 2.1.2.3. Ostale metode sinteze

Jedna od korištenih metoda sinteze aromatskih C–nitrozo spojeva je i direktna nitrozacija. S obzirom na relativnu stabilnost nitrozil kationa,  $\text{NO}^+$ , moguća je direktna nitrozacija arena reakcijama elektrofilne supstitucije. Postojeće metode razlikuju se u izvoru nitrozil kationa. U većini slučajeva se nitrozil kation priprema *in situ*, iz plinovitog dušikovog (II) oksida,  $\text{NO}$ , u reakciji s jakom kiselinom, npr. trifluoroctenom kiselinom ili reakcijom natrijevog nitrita s nekom od kiselina, npr. octenom ili klorovodičnom kiselinom.

Za sintezu *p*-dinitrozobenzena se koriste i neke pirolitičke reakcije te autooksidacija benzokinonskog dioksida. Također, sinteza *p*-dinitrozobenzena može se provesti iz cikloheksandien–1,4–diona.<sup>8</sup>

### 2.1.3. Spektroskopske karakterizacije

Za spektroskopsku karakterizaciju aromatskih C–nitrozo spojeva koriste se UV/VIS spektroskopija i spektroskopija NMR u otopinama te IR spektroskopija i spektroskopija NMR u čvrstom stanju. Spektroskopija NMR i UV/VIS spektroskopija se također koriste u kinetičkim istraživanjima kako bi se odredili aktivacijski parametri za disocijaciju azodioksida, odnosno dimerizaciju aromatskih C–nitrozo spojeva u otopini. Na taj način moguće je ispitati termodinamičku i kinetičku selektivnost nastajanja *cis*- i *trans*-izomera.<sup>6</sup>

### 2.1.3.1. UV/VIS spektroskopija

Aromatski C–nitrozo spojevi otopljeni u organskom otapalu pokazuju tri maksimuma u elektronskom spektru: dva bliska maksimuma u UV području pri valnim duljinama 280 i 305 nm te jedan maksimum u vidljivom dijelu spektra pri valnoj duljini 730 nm. Prilikom snižavanja temperature dolazi do nestanka signala pri 730 nm, a intenzitet vrpce u UV dijelu spektra se povećava. Omjer intenziteta te dvije vrpce neovisan je o koncentraciji, ali se mijenja s promjenom polarnosti otapala. Najkraća valna duljina od 280 nm pripisuje se  $\pi$ – $\pi^*$  prijelazu, a maksimum pri 730 nm  $n_N$ – $\pi^*$  prijelazu. Maksimum pri 305 nm pripada  $n_O$ – $\pi^*$  pobudi. Ova asignacija je potvrđena snimanjem UV/VIS spektara *o*–metoksinitrozobenzena, a rezultat je bio takav da su apsorpcijski maksimumi u UV području pomaknuti na više valne duljine dok je maksimum iz vidljivog područja pomaknut prema nižim valnim duljinama.<sup>1</sup> Crveni pomak UV signala se može objasniti delokalizacijom  $\pi$  elektrona kroz benzenski prsten. Plavi pomak u vidljivom području pri 730 nm je izraženiji ako je *para*–supstituent jači elektron–donor. U *p*–nitrozofenolu se  $n_N$ – $\pi^*$  prijelaz pojavljuje pri 697 nm, što je za 58 nm kraća valna duljina od one u roditeljskom nitrozobenzenu. Takvo spektralno ponašanje jasno pokazuje da elektron–donorske skupine jako stabiliziraju kinoidnu strukturu. Nasuprot tome, elektron–akceptorske skupine uzrokuju crveni pomak  $n_N$ – $\pi^*$  prijelaza. U polarnim otapalima  $\pi$ – $\pi^*$  prijelaz pokazuje crveni pomak, a  $n_N$ – $\pi^*$  prijelaz plavi.

Izgled UV/VIS apsorpcijskog spektra aromatskih C–nitrozo spojeva također ovisi o strukturnoj rigidnosti molekule. Izračunati su dipolni momenti i UV/VIS spektar 1–nitrozo–2–naftola te je otkriveno da je nabolje preklapanje između izračunatog i izmjenjenog spektra u onoj strukturi koja sadrži intramolekulsku vodikovu vezu.

UV/VIS spektroskopija svoju široku primjenu pronalazi u mjerenju konstanti ravnoteža dimerizacije nitrozoarena. Nedavna istraživanja provedena su na 2–nitrozopiridinu, 4–metil–2–nitrozopiridinu i 4–klor–2–nitrozopiridinu te su dobiveni termodinamički parametri za dimerizaciju u otopini.<sup>9</sup> Ravnoteža dimerizacije 2–nitrozopiridina i njegovih 4–metil i 4–klor derivata otopljenih u 1,2–dikloretanu istražena je praćenjem promjena u UV/VIS spektru u području oko 780 nm, koji se pripisuje  $n$ – $\pi^*$  prijelazu u monomernom obliku. Pokazano je da apsorpcijska vrpca u području oko 780 nm kod sva tri istraživana spoja raste povećanjem temperature s 283 na 343 K. Iz tih mjerenja procijenjene su standardne dimerizacijske konstante ravnoteže  $K^\circ$  čije vrijednosti opadaju s porastom temperature. Iz dobivenih  $K^\circ$  izračunati su termodinamički parametri  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  i  $\Delta_r G^\circ$ . Dobivene negativne vrijednosti  $\Delta_r H^\circ$  pokazuju da

je nastanak dimera u otopini egzoterman proces. Vrijednosti  $\Delta_r S^\circ$  su visoke i negativne, kao što se i očekuje za proces dimerizacije. Vrijednosti  $\Delta_r G^\circ$  pri 298,15 K su također negativne što pokazuje da je dimerizacija sva tri 2–nitrozopiridina u 1,2–dikloretanu termodinamički favorizirana.<sup>9</sup>

Nedostatak UV/VIS spektroskopije jest taj da ona ne dozvoljava zasebno mjerenje ravnotežnih parametara između *cis*– i *trans*–azodioksida.<sup>6</sup>

### 2.1.3.2. Spektroskopija NMR

Unatoč tome što su nitrozoaromske molekule relativno jednostavne strukture, njihovi spektri NMR su poprilično kompleksni i ovisni o koncentraciji. Ova činjenica može se pripisati temperaturnoj ovisnosti ravnoteže monomernih i dimernih vrsta u otopini. Koristeći  $^1\text{H}$  spektroskopiju NMR mogu se odrediti kemijski pomaci karakterističnih skupina, što je korisno za identifikaciju. Također, pomoću  $^1\text{H}$  spektroskopije NMR može se odrediti efekt elektron–donorskih i elektron–akceptorskih skupina na slobodnu rotaciju NO skupine obzirom na fenilni prsten. Slobodna rotacija je u korelaciji sa svojstvom derivata nitrozobenzena da tvore azodioksidge.

Ako se  $^1\text{H}$  spektri NMR snimaju pri nižim temperaturama ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ), ispod rotacijske barijere NO skupine, tada se mijenjaju kemijski pomaci protona, a te razlike u pomacima mogu biti do najviše  $\Delta\delta > 3\text{ ppm}$ . Protoni koji se nalaze u *syn* položaju prema nitrozo skupini su izrazito zasjenjeni, dok su protoni koji se nalaze u *anti* položaju obzirom na nitrozo skupinu odsjenjeni.

Kada je *para*–položaj u odnosu na nitrozo skupinu u nitrozobenzenu supstituiran jakim elektron–donorom, npr. metoksi ili dialkilamino skupinom, tada su razlike u kemijskim pomacima protona koji su u *ortho*–položaju u odnosu na nitrozo skupinu veće od 3 ppm, a razlike u kemijskim pomacima protona koji se nalaze u *meta*–položaju u odnosu na nitrozo skupinu veće od 0,6 ppm.

U slučaju *para*–supstituiranih *E*– i *Z*–dimera, takav efekt razlike u kemijskim pomacima protona se ne može detektirati zato što je čak i pri niskim temperaturama od  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  rotacija prstena prebrza na vremenskoj skali NMR te se ne mogu razlučiti različiti rotameri. Iznimka su *ortho*–supstituirani dimeri gdje je rotacijska barijera viša zbog steričkih smetnji.

Analizom  $^{13}\text{C}$  spektara NMR nitrozoaromatskih molekula dobivaju se ne samo podaci o strukturi, već se mogu istraživati specifična svojstva koje nitrozo grupa ima kao supstituent.<sup>1</sup>

Budući da se  $^{13}\text{C}$  kemijski pomaci mogu koristiti kako bi se odredila raspodjela elektronske gustoće,  $^{13}\text{C}$  spektroskopija NMR je dobra metoda za istraživanje efekata supstituenata na nitrozo skupinu.

Kemijski pomaci dobiveni  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  i  $^{17}\text{O}$  spektroskopijom NMR u otopini i čvrstom stanju mogu se koristiti kako bi se predvidjela predispozicija C–nitrozo spojeva da dimeriziraju. Nasuprot  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  kemijskim pomacima,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  i  $^{17}\text{O}$  kemijski pomaci su iznimno osjetljivi na elektronsku delokalizaciju unutar nitrozo skupine te s povećanjem efekta rezonancije dolazi do njihovog povećanja. Aromatski i heteroaromatski C–nitrozo spojevi s vrijednostima kemijskih pomaka  $\delta$  ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) ispod 500 ppm–a javljaju se većinom kao monomeri pri svim uvjetima, dok su vrijednosti iznad 500 ppm–a karakteristične za pojavu dimera pri sobnoj temperaturi i standardnom tlaku u otopini te čvrstom stanju. Također, nitrozo spojevi s kemijskim pomacima  $\delta$  ( $^{17}\text{O}$ ) iznad 1400 ppm–a čine dimere, a ispod te granice prisutni su kao monomeri. Budući da u aromatskim C–nitrozo spojevima postoji jaka linearna korelacija između  $^{14,15}\text{N}$  i  $^{17}\text{O}$  kemijskih pomaka, čini se da se snimanjem bilo kojeg od  $^{14,15}\text{N}$  ili  $^{17}\text{O}$  spektra NMR s približno jednakom pouzdanošću može odrediti hoće li doći do dimerizacije.<sup>5</sup>

Za razliku od UV/VIS spektroskopije, spektroskopija NMR omogućuje zasebno mjerenje ravnotežnih parametara između *cis*– i *trans*–azodioksida u otopini. Budući da su nitrozobenzen i mnogi njegovi derivati detaljno proučeni  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  spektroskopijom NMR, postalo je relativno lako asignirati konfiguraciju azodioksida temeljem njihovih karakterističnih kemijskih pomaka.<sup>5</sup>

### 2.1.3.3. IR spektroskopija

Za analizu te razlučivanje monomernih i dimernih struktura aromatskih C–nitrozo spojeva u čvrstom stanju najkorisnija metoda je IR spektroskopija. Neke karakteristične vibracije aktivne u IR spektrima monomera uključuju istezanje N=O veze u spektralnom području oko 1500  $\text{cm}^{-1}$  te vibraciju istezanja C–N veze u području oko 1100  $\text{cm}^{-1}$ . U IR spektrima *E*–dimera opaža se vrpca karakteristična za asimetrično istezanje ON=NO veze u spektralnom području oko 1260  $\text{cm}^{-1}$ , a *Z*–dimeri se mogu prepoznati prema apsorpciji u spektralnom području karakterističnom za simetrično istezanje ON=NO veze oko 1390  $\text{cm}^{-1}$  te u spektralnom području oko 1410  $\text{cm}^{-1}$ , karakterističnom za asimetrično istezanje ON=NO veze.<sup>4,8</sup>

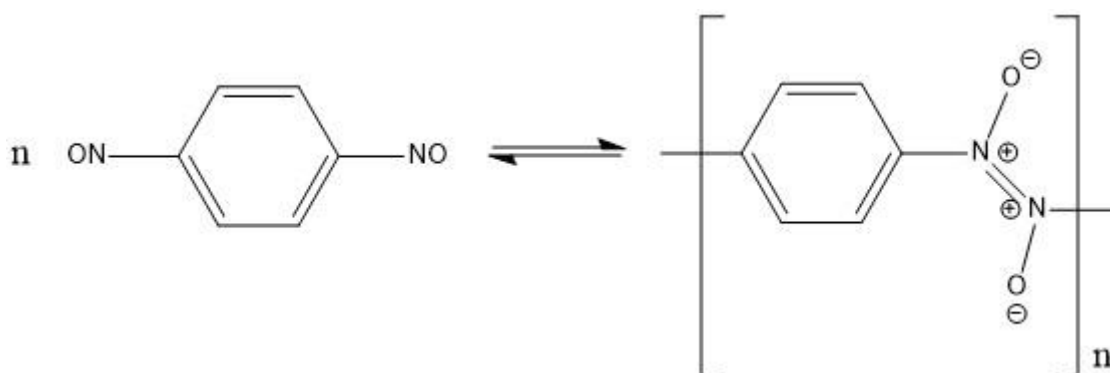
Pojava heterodimera koji nastaju mehanizmom križne dimerizacije u čvrstom stanju također je proučavana analizom IR spektara produkata dimerizacije. Ako se jedan od

nitrozoarena obilježi izotopom  $^{15}\text{N}$  te u reakciji dođe do nastanka heterodimera, tada se u IR spektru opaža vibracijska vrpca asimetričnog istežanja dimerne  $\text{O}^{15}\text{N}=\text{NO}$  veze čime se nedvojbeno može potvrditi nastanak heterodimera.<sup>4,10</sup>

#### 2.1.4. Polimerizacija aromatskih C–nitrozo spojeva

Aromatski C–nitrozo spojevi koji imaju dvije ili više nitrozo skupina mogu tvoriti polimerne strukture koje nastaju intermolekulskim reakcijama stvaranja azodioksidnih veza. Prototip takve molekule jest 1,4–dinitrozobenzene.<sup>4,8</sup>

1,4–dinitrozobenzene je zelena tvar koja pri sobnoj temperaturi spontano prelazi u žutu krutinu. Žuta krutina je polimer 1,4–dinitrozobenzena, koji je ujedno i prvi izolirani polimer dobiven iz nekog derivata dinitrozobenzena. Polimer 1,4–dinitrozobenzena sadrži *trans*–azodioksidne jedinice, a karakterizira se kao poli(*trans*–1,4–fenilazo–*N,N'*–dioksid) (slika 7). Laganom termolizom polimera u temperaturnom rasponu od 50 do 80 °C dolazi do nastanka plinovitog 1,4–dinitrozobenzena, koji se može kondenzirati pri niskim temperaturama od 32 do 200 K tvoreći zelenu monomernu krutinu. Ovakva reverzibilna transformacija omogućava praćenje procesa polimerizacije spektroskopskim metodama kao što je IR spektroskopija. Detaljnim istraživanjem polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena IR spektroskopijom, pronađeno je da do polimerizacije dolazi iznimno brzo kada se sloj monomera zagrije na temperaturu od 170 K.<sup>11</sup>



**Slika 7.** Polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena

Nasuprot većini polimerizacijskih reakcija za čiji je početak potreban napad radikala, kationa ili aniona na neki monomer, polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena je vrlo zanimljiv

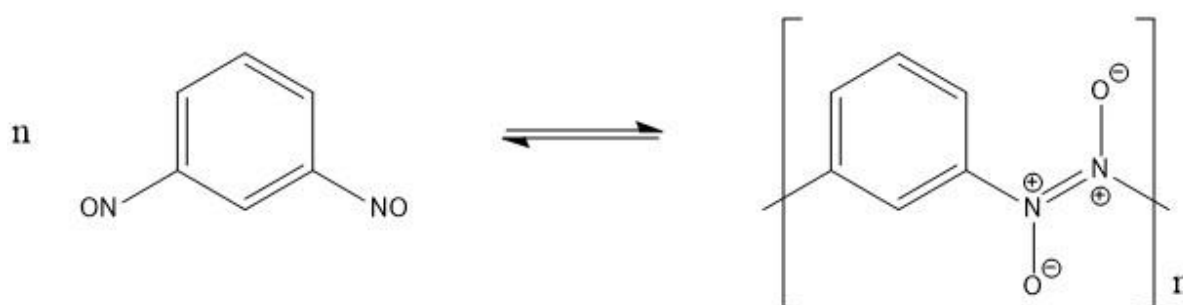


proces s obzirom da može započeti spontano bez ikakvog poticaja. Polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena vođena je kinetičkim i termodinamičkim parametrima samog sustava. Ovakav sustav naziva se *živući polimer* zato što je moguće dodati nove molekule na slobodne nitrozo krajeve polimera te na taj način polimer može rasti.<sup>5,12</sup>

Reverzibilnost procesa polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena omogućava praktičnu primjenu tog sustava. Polimer 1,4–dinitrozobenzena koristi se kao fotosjetljiva smola te ima široku primjenu kao vulkanizirajuće sredstvo u križnom povezivanju gume nitrozo–enskim reakcijama. Takve reakcije odvijaju se mehanizmom termolize polimera kako bi se regenerirao 1,4–dinitrozobenzen, iza čega slijedi nitrozo–enska reakcija te krajnja dehidratacija koja rezultira hidroksilaminom.

Sintetizirani su mnogi derivati 1,4–dinitrozobenzena kako bi se ispitalo njihovo ponašanje u odnosu na roditeljski 1,4–dinitrozobenzen. Pokazano je da većina derivata 1,4–dinitrozobenzena ima slična svojstva kao i 1,4–dinitrozobenzen, koja uključuju stvaranje teško topljivih polimera koji sadrže *trans*–azodioksidne skupine te jednostavnu depolimerizaciju prilikom koje se regenerira monomerni oblik molekule. Iznimka je 2,5–di–*tert*–butil–1,4–dinitrozobenzen, koji ne polimerizira zato što postoje velike steričke smetnje za polimerizaciju uzrokovane prisutnošću dviju *ortho*–*tert*–butilnih skupina.<sup>5</sup> Prilikom polimerizacije uočavaju se sterički efekti ako se na monomerni 1,4–dinitrozobenzen veže supstituent u *ortho*–položaju. Tada nastaju polimerne strukture u kojima se benzenski prsteni nalaze pod različitim kutevima u odnosu na ravninu ON=NO veze.<sup>4</sup>

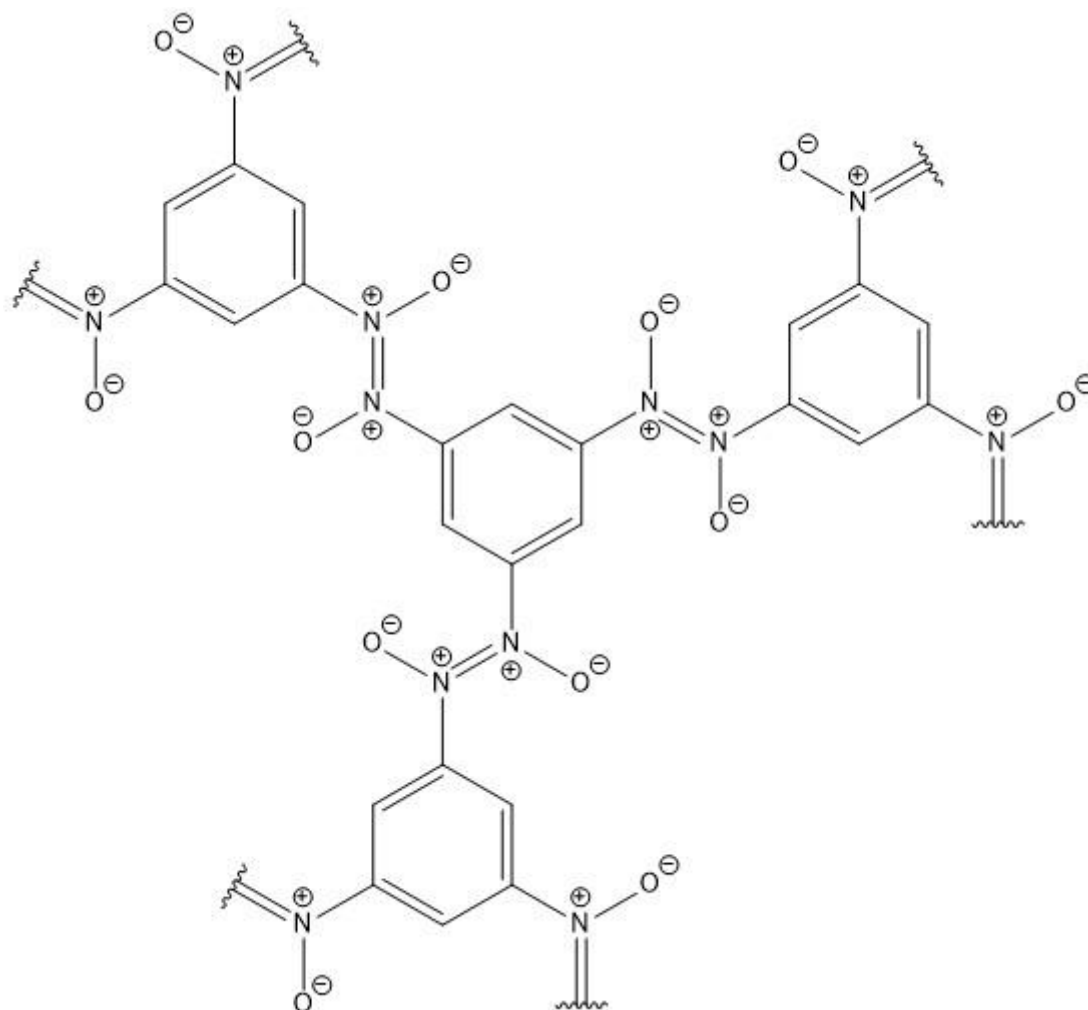
1,3–dinitrozobenzen polimerizira pri sobnoj temperaturi dajući poli(*trans*–1,3–fenilazo–*N,N'*–dioksid) kako je prikazano na slici 8. Strukture koje se dobivaju polimerizacijom ovog *meta*–dinitrozo monomera su zanimljive za istraživanje različitih supramolekulskih udruženja koja bi nastala ako bi se na položaj 5 uveli različiti supstituenti. Ako se usporede strukturni motivi polimera 1,3–dinitrozobenzena i 1,4–dinitrozobenzena, opaža se da kod 1,4–dinitrozobenzena dolazi do gušćeg pakiranja supramolekulskih lanaca.



Slika 8. Polimerizacija 1,3–dinitrozobenzena

Prisutnost *trans*-azodioksidne skupine u polimernim strukturama 1,4-dinitrozobenzena (*para*) i 1,3-dinitrozobenzena (*meta*) najprije je potvrđena korištenjem IR i Ramanove spektroskopije. Međutim, da navedeni polimeri sadrže *trans*-azodioksidnu skupinu, opaženo je i CP MAS  $^{13}\text{C}$  spektroskopijom NMR u čvrstom stanju.<sup>11</sup> Poznato je da se kemijski pomaci C-*cis*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> razlikuju od kemijskih pomaka C-*trans*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> za otprilike 1 ppm, te se stoga prisutnost oba izomera može opaziti u  $^{13}\text{C}$  spektru NMR. U  $^{13}\text{C}$  spektru NMR u čvrstom stanju je za polimere *p*- i *m*-dinitrozobenzena vidljiv jedan kvaterni ugljikov atom (*p*- i *m*-), zatim jedan (*p*-) i tri (*m*-) nekvaterna ugljikova atoma, što potvrđuje da se u obje polimerne strukture u čvrstom stanju nalazi samo *trans*-azodioksidna skupina. Također, nedostatak signala u području oko 165 ppm-a koje je karakteristično za C=N=O skupinu, pokazuje da polimeri *m*- i *p*-dinitrozobenzena posjeduju visok stupanj polimerizacije.  $^{13}\text{C}$  spektar NMR u čvrstom stanju ostaje nepromijenjen tijekom dugo vremena što govori o stabilnosti ovih polimera.<sup>12</sup>

Od polinitrozo spojeva, poznat je 1,3,5-trinitrozobenzen koji sadrži tri nitrozo skupine. Intenzivna vrpca istezanja ON=NO veze u IR spektru pri 1272 cm<sup>-1</sup> pokazuje da 1,3,5-dinitrozobenzen tvori razgranate polimerne strukture kako je prikazano na slici 9. Polimer 1,3,5-trinitrozobenzena sadrži *trans*-azodioksidne ON=NO veze, baš kao i dinitrozo polimeri.



**Slika 9.** Polimerna struktura 1,3,5–trinitrozobenzena

#### 2.1.5. Kinetička istraživanja dimerizacije u čvrstom stanju

Za istraživanje kinetike reakcija dimerizacije u kristalnom ili polikristalnom uzorku, potreban je kristal u kojem je monomer derivata nitrozobenzena dovoljno stabilan te je nužno pronaći uvjete unutar kojih je poluvrijeme dimerizacije mjerljivo. Postoje dva načina kako to postići. Prvi način se bazira na činjenici da derivati nitrozobenzena tvore monomere nakon sublimacije, koji se zatim deponiraju na hladnu površinu i vrlo lako uočavaju zahvaljujući njihovoj plavoj ili zelenoj boji. Kada se kristali uklanjaju sa hladne površine na kojoj su deponirani, proces dimerizacije se uočava kao nestanak boje monomernog uzorka. Kristali monomera prenose se u nosač IR spektrometra te se u slučaju ako reakcija nije prebrza ili prespora mogu pratiti promjene intenziteta signala N=O ili ON=NO istezanja. Drugi način mjerenja kinetike dimerizacije u čvrstom stanju bazira se na činjenici da se kristali monomera mogu dobiti

procesom fotodisocijacije azodioksidnih dimera. Kada se kristal dimernog derivata nitrozobenzena fotolizira UV svjetlom pri kriogenim temperaturama između 10 i 14 K, dolazi do cijepanja azodioksidne veze pri čemu nastaje monomer. Kinetika redimerizacije u azodioksid može se mjeriti pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije pri nekoj temperaturi višoj od kritične temperature, najčešće iznad 100 K. Reakcija dimerizacije opaža se i vizualno budući da je većina monomernih derivata nitrozobenzena plava ili zelena, dok su dimerni derivati žuti ili bezbojni. Međutim, budući da orijentacija monomera u kristalima dobivenim nakon sublimacije i nakon fotolize može biti različita, ova dva pristupa proučavanju kinetike mogu pružiti uvid u različite reakcijske mehanizme.

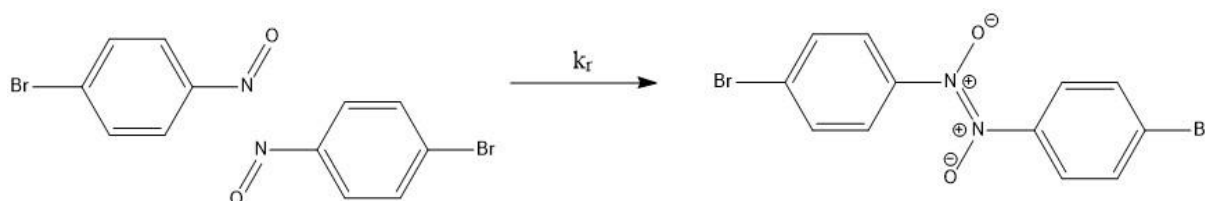
Nakon depozicije plinovitih monomernih molekula na hladnu površinu, monomerna forma ostaje očuvana u većini slučajeva. Priroda međusobnih interakcija deponiranih nitrozo monomera izrazito ovisi o temperaturi hladne površine. Na primjer, temperatura laboratorijskog sublimatora od otprilike 10 °C je dovoljno niska za stabilizaciju kristala monomera dobivenih sublimacijom. Međutim, uklanjanje tih kristala s hladne površine te postepeno zagrijavanje na sobnu temperaturu uzrokuje redimerizaciju u dimere unutar kristalnog uzorka. Kinetika ovog procesa je mjerljiva u realnom vremenu, što čini reakciju dimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva dobrim modelom za proučavanje termički potaknutih reakcija unutar kristala. S druge strane, ako se površina za depoziciju ohladi na kriogene temperature ispod 20 K, deponirane molekule nitrozo monomera se distribuiraju na nepravilan način te su stoga njihove međusobne interakcije različite od interakcija monomera deponiranih na površinu temperature 10 °C.<sup>1</sup>

Prema tome, ovisno o eksperimentalnim uvjetima, molekule nitrozo monomera mogu tvoriti tri različita uređenja.<sup>1</sup> Prvo je metastabilno kristalno pakiranje, dobiveno kriogenom fotolizom, u kojem se reaktanti pojavljuju kao intimni monomerni par. Drugo je stabilna kristalna faza u kojoj se molekule reaktanta nalaze na udaljenosti većoj od van der Waalove, a dobiva se klasičnom sublimacijom. Treće je više ili manje neuređena faza koja se dobiva depozicijom na kriogenu površinu.

Kako bi se opisao utjecaj načina pakiranja monomera na kemijsku reaktivnost koristi se pojam topokemijski efekt.<sup>1</sup> Taj efekt može se mjeriti mijenjanjem topokemijske intermolekulske organizacije za istu kemijsku reakciju, u ovom slučaju za reakciju dimerizacije molekula nitrozobenzena i njegovih derivata.<sup>4</sup> Različita topokemija dobiva se variranjem eksperimentalnih uvjeta pri kojima nastaju monomerne nitrozo molekule.

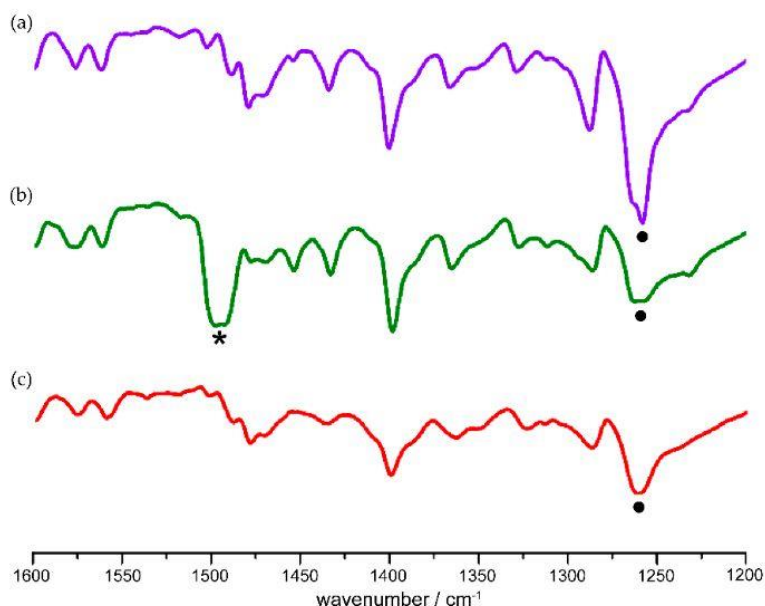
Prilikom proučavanja kemijskih reakcija i reaktivnosti u čvrstom stanju, osim topokemijskih uvjeta, u obzir se mora uzeti i činjenica da kemijske reakcije u čvrstom stanju uključuju dva procesa. Prvi proces je sama kemijska reakcija koja se definira kao pucanje ili nastajanje kemijskih veza, a drugi proces je fazna promjena kristalne rešetke. Kako bi se istražilo na koji način su ova dva procesa unutar reakcija u čvrstom stanju povezana, potrebno ih je mjeriti različitim i neovisnim metodama. IR spektri nitrozo monomera i dimera se značajno razlikuju. Kod dimera se pojavljuje oštra vrpca ON=NO istezanja pri otprilike  $1260\text{ cm}^{-1}$  za *E*-azodiokside, dok se kod monomera pojavljuje karakteristična vrpca oko  $1500\text{ cm}^{-1}$ , koja se pripisuje vibraciji istezanja N=O veze te vrpca pri otprilike  $1100\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju C–N veze monomera. Mjerenjem promjene intenziteta apsorbancije karakterističnih vrpca monomera i dimera moguće je procijeniti stupanj kemijske reakcije. Najčešće se radi o eksponencijalnoj kinetičkoj krivulji prvog ili pseudoprvo reda. S druge strane, kinetika fazne transformacije kristalne rešetke se nedvosmisleno može mjeriti vremenski razlučenom difrakcijom X-zraka na praškastom uzorku pomoću metode TR–XRPD (*engl.* Time resolved X-ray powder diffraction). Ako su poznate strukture reaktanata, produkata i možda metastabilnih polimorfnih međuprodukata, moguće je pretpostaviti reakcijski mehanizam, uključujući i strukture prijelaznih stanja. Kinetička krivulja fazne transformacije kristalne rešetke dobiva se kao ovisnost intenziteta pripadajućeg XRPD maksimuma o vremenu, i takve krivulje su najčešće sigmoidalnog oblika. Kada se neovisno mjere dva opisana procesa, kemijska reakcija pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije te fazna transformacija pomoću TR–XRPD, dobiva se skup podataka iz kojeg se može dobiti uvid u reakcijski mehanizam, odnos između navedena dva procesa u čvrstom stanju te koji od njih, kemijska reakcija ili fazna promjena, određuje brzinu reakcije.

Kinetika dimerizacije dobro je proučena na primjeru *para*-supstituiranih nitrozobenzena, kao što je *p*-bromnitrozobenzen (slika 10) čiji je stupanj dimerizacije mjerljiv pri standardnim uvjetima.<sup>13</sup>



Slika 10. Shema dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena

Kinetika reakcije dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena pripravljenog kriogenom fotolizom azodioksidnog oblika mjerena je pomoću vremenski razlučene FT-IR spektroskopije prateći smanjenje intenziteta signala N=O istezanja pri  $1489\text{ cm}^{-1}$  ili povećanje intenziteta *E*-ON=NO istezanja pri  $1260\text{ cm}^{-1}$  (slika 11).<sup>1,12</sup> Monomeri *p*-bromnitrozobenzena su stabilni samo pri kriogenim uvjetima. Pri temperaturama višim od 100 K dolazi do dimerizacije u azodiokside.



**Slika 11.** FTIR spektar *p*-bromnitrozobenzena u KBr pastili (a) prije fotolize pri 12 K, (b) nakon 30 min fotolize pomoću Hg-lampe, (c) nakon zagrijavanja na 170 K. Signal vibracije asimetričnog istezanja *E*-ON=NO veze je označen s •, a signal istezanja N=O veze monomera je označen sa \*. Preuzeto iz izvora: I. Biljan, H. Vančik, *Cryst.* 7 (2017) 376.

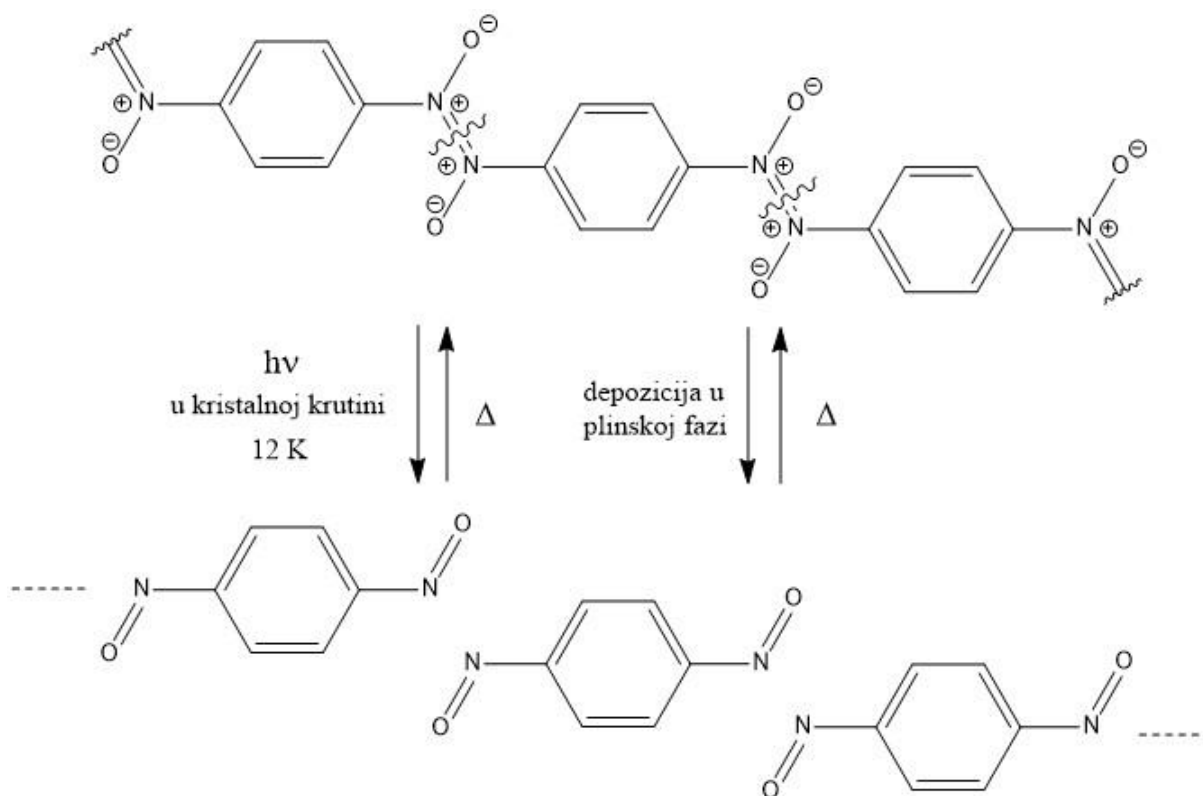
Utjecaj topokemije vrlo je značajan pri kriogenim uvjetima. Pri kriogenim uvjetima konstanta reakcije dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena je za osam redova veličine veća od konstante reakcije dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena nakon sublimacije. Ovakva drastična razlika u reaktivnosti posljedica je jakog topokemijskog utjecaja u fotoliziranom kristalu u odnosu na slabiji topokemijski utjecaj u kristalima dobivenim sublimacijom. Reakcija dimerizacije monomera *p*-bromnitrozobenzena dobivenog kriogenom fotolizom je vrlo brza jer atomi dušika susjednih monomernih molekula ostaju vrlo blizu jedan drugome. Nastanak takvog intimnog monomernog para potvrđen je rentgenskom difrakcijom X-zraka na monokristalu produkta nastalog fotodisocijacijom *p*-bromnitrozobenzenskog dimera gdje je

azodioksid podvrgnut „monokristal–monokristal“ transformaciji u odgovarajući par nitrozo molekula. Tako dobiveni kristal monomera je jedna vrsta metastabilne faze zanimljive strukture u kojoj je međusobna udaljenost dva atoma dušika nitrozo skupina 2,3 Å, što je 23 % kraće od sume van der Waalsovih radijusa dušikovih atoma, iz čega proizlazi jaki topokemijski efekt.<sup>1,13</sup>

Molekule u kristalu *p*-bromnitrozobenzena nakon sublimacije orijentirane su na način da je polovica reaktivnih nitrozo skupina okrenuta jedna prema drugoj, što zadovoljava topokemijski uvjet za formiranje nove kemijske veze i nastanak dimera. Nasuprot tome, kod molekula sublimiranog *p*-jodnitrozobenzena koji je izostrukturan s *p*-bromnitrozobenzenom, orijentacija molekula unutar kristala je drugačija. Molekule *p*-jodnitrozobenzena se pakiraju s puno većom pravilnošću te se nitrozo skupine nalaze u blizini atoma joda, a ne drugih nitrozo skupina, stoga u ovom slučaju nije zadovoljen topokemijski uvjet za nastanak azodioksidne kemijske veze. Sukladno tome, dimerizacija sublimiranog monomera *p*-jodnitrozobenzena je za jedan red veličine ( $10^{-1}$ ) sporija u odnosu na dimerizaciju sublimiranog monomera *p*-bromnitrozobenzena pri temperaturi od 333 K. Kod *p*-jodnitrozobenzena reakcija dimerizacije završava u ranoj fazi te većina monomernih molekula ne reagira.<sup>13</sup>

#### 2.1.6. Kinetička istraživanja polimerizacije u čvrstom stanju

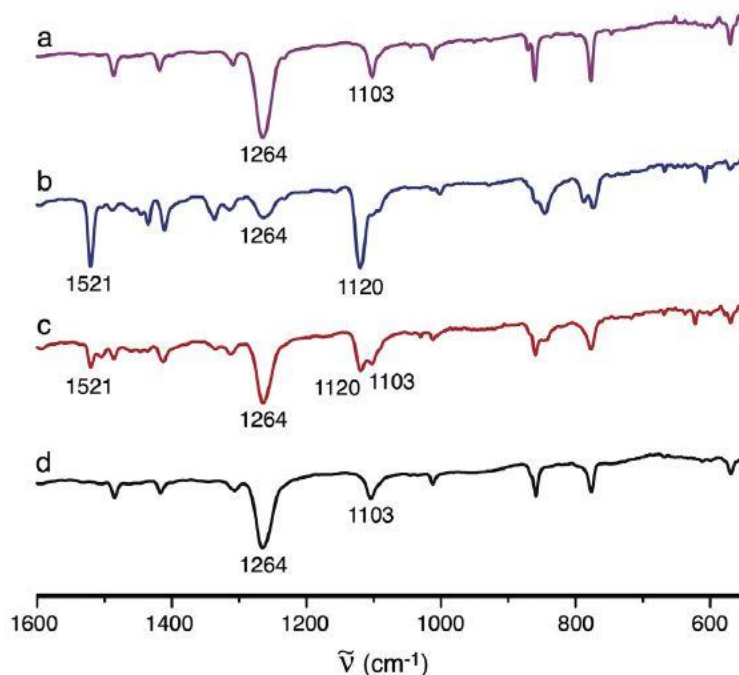
Kinetička istraživanja polimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva u čvrstom stanju do sada su provedena na primjeru 1,4–dinitrozobenzena (*p*-dinitrozobenzena) pri različitim topokemijskim uvjetima. Monomeri 1,4–dinitrozobenzena pripremljeni su ili kriogenom fotolizom azodioksida ili kriogenom depozicijom kako je prikazano na slici 12.<sup>1</sup>



**Slika 12.** Priprema monomera *p*-dinitrozobenzena za mjerenje kinetike polimerizacije u čvrstom stanju kriogenom fotolizom polimera te kriogenom depozicijom u plinskoj fazi

Kinetika nakon kriogene fotolize polimera u čvrstom stanju praćena je pomoću IR spektroskopije. Kristalni polimeri 1,4-dinitrozobenzena u KBr pastili fotolizirani su pri kriogenim uvjetima (14 K) pomoću UV lampe. Tijekom fotolize primjećen je nestanak signala pri  $1264\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnog za asimetrično istežanje  $E\text{-ON=NO}$  veze (slika 13a i b). U isto vrijeme opažena je pojava dva nova signala pri  $1521\text{ cm}^{-1}$  i  $1120\text{ cm}^{-1}$  koji se mogu pripisati istežanju monomernih  $\text{N=O}$  i  $\text{C-N}$  veza. Ova dva signala postižu svoj maksimalni intenzitet nakon 180 minuta fotolize. Nakon povišenja temperature na 150 K, ponovno se pojavljuje te počinje rasti signal na  $1264\text{ cm}^{-1}$  (slika 13c) što ukazuje da zagrijavanjem monomera 1,4-dinitrozobenzena dobivenog kriogenom fotolizom dolazi do reakcije repolimerizacije. Kada se uzorak zagrije na sobnu temperaturu, dolazi do potpune regeneracije polaznog polimera (slika 13d).<sup>8</sup>





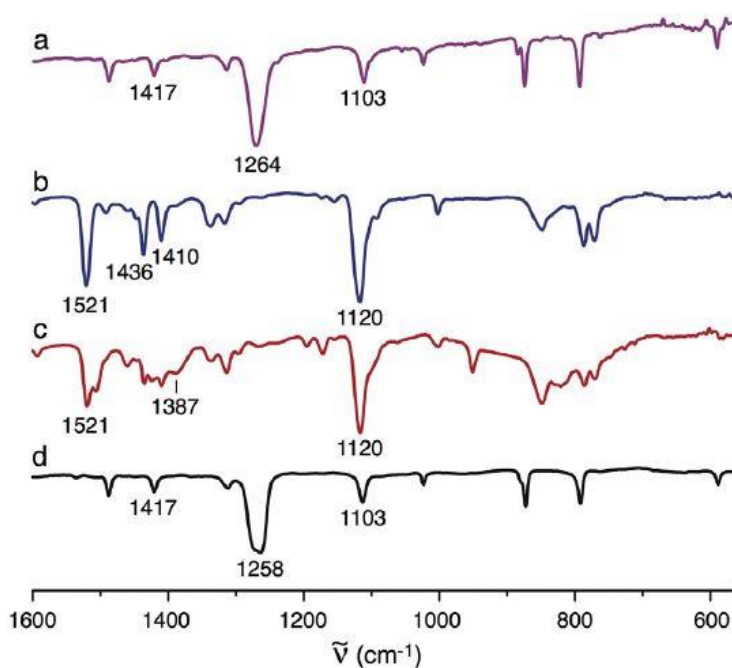
**Slika 13.** IR spektri 1,4–dinitrozobenzena u KBr pastili (a) prije fotolize na 14 K, (b) nakon 4 h fotolize Hg–lampom pri 14 K, (c) nakon 2,5 h na 150 K, (d) nakon zagrijavanja uzorka na 298 K. Preuzeto iz izvora: P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Str.* 1104 (2016) 85–90.

Kinetika repolimerizacije fotolitički dobivenih monomera praćena je pri 150 K. Kinetička krivulja je sigmoidalnog oblika što je karakteristično za procese koji se događaju u čvrstoj fazi. Smanjenje intenziteta vrpce koje pripadaju signalima monomera ( $1521\text{ cm}^{-1}$  i  $1120\text{ cm}^{-1}$ ) je simetrično povećanju intenziteta vrpce pri  $1264\text{ cm}^{-1}$  koja pripada istezanju  $E\text{-ON=NO}$  veze u nastalom polimeru. Proces repolimerizacije interpretiran je Avrami–Erofeev modelom koji je ukazao na linearnu polimerizaciju i jednodimenzionalan rast nove čvrste faze s umjerenim doprinosom nukleacije.<sup>8</sup> Ovakav jednodimenzionalni rast u kombinaciji s visokim konstantama brzine reakcije, posljedica je jakog linearnog topokemijskog uvjeta, budući da nakon kriogene fotolize nitrozo skupine ostaju u neposrednoj blizini te najvjerojatnije ne dolazi do poremećaja lančanog razmještaja nitrozo molekula.<sup>8</sup> Takav efekt također je opažen i prilikom proučavanja dimerizacije drugih aromatskih C–nitrozo spojeva, npr. *p*–bromnitrozobenzena, kako je opisano u predhodnom poglavlju (2.1.5.).

Kinetika polimerizacije nakon kriogene depozicije također je praćena pomoću IR spektroskopije (slika 14). U IR spektru uzorka 1,4–dinitrozobenzena deponiranog na pločicu

cezijeva jodida ohlađenu na 14 K, prisutni su samo signali monomera (slika 14b). Glavna razlika u odnosu na izgled spektra snimljenog nakon kriogene fotolize polimera, jest ta da se u spektru nakon kriogene depozicije ne pojavljuje signal pri  $1264\text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje da prilikom depozicije ne dolazi do nastanka *E*-azodioksida. Zagrijavanjem uzorka pojavljuje se signal pri  $1387\text{ cm}^{-1}$  (slika 14c), koji se pripisuje nastanku *Z*-azodioksidne skupine. Daljnjim zagrijavanjem uzorka, signal pri  $1387\text{ cm}^{-1}$  nestaje te počinje rasti široka vrpca *E*-azodioksidne skupine (slika 14d).

Budući da su monomeri nepravilno deponirani na hladnu površinu cezijeva jodida, nije zadovoljen topokemijski uvjet te zato preferirano dolazi do nastanka *Z*-polimera unutar matrice neizreagiranih monomera, kao što je slučaj i u drugim neorganiziranim okolinama, npr. u otopini. Međutim, daljnjim zagrijavanjem dolazi do izomerizacije u *E*-polimer, što potvrđuje nestanak vrpce pri  $1387\text{ cm}^{-1}$  i pojavljivanje vrpce pri  $1258\text{ cm}^{-1}$ . Mehanizam ove izomerizacije za sada nije poznat, ali pretpostavlja se da dolazi do torzije oko N=N veze ili da se monomeri pojavljuju kao reaktivni međuprodukti.<sup>8</sup>



**Slika 14.** IR spektar 1,4–dinitrozobenzena (a) na sobnoj temperaturi, (b) nakon depozicije monomera na 14 K, (c) nakon 1,5 h na 150 K, (d) nakon zagrijavanja uzorka na 298 K. Preuzeto iz izvora: P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, J. Mol. Str. 1104 (2016) 85–90.

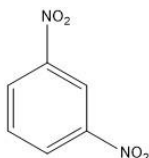
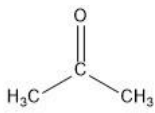
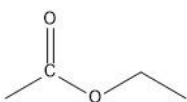
Kinetika repolimerizacije monomera 1,4–dinitrozobenzena pripravljenog kriogenom depozicijom praćena je promatranjem intenziteta signala pri  $1387\text{ cm}^{-1}$  te je dobivena sigmoidalna kinetićka krivulja. Konstante brzina reakcije repolimerizacije polimera kod deponiranog uzorka su do 55 puta niže od konstanti brzina reakcija repolimerizacije kod uzorka dobivenog kriogenom fotolizom.<sup>6</sup> Iz toga se mođe zaključiti da monomeri pripravljeni fotolizom poprimaju puno povoljniju topokemiju za kemijsku reakciju repolimerizacije od monomera dobivenih depozicijom. U obje topokemijske okoline, one za kriogenu fotolizu, te za depoziciju, fazna transformacija slijedi jednodimenzionalni rast.<sup>8</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Popis kemikalija korištenih u sintezi 1,3–dinitrobenzena prikazan je u tablici 1. Navedena otapala korištena su bez pročišćavanja.

**Tablica 1.** Kemikalije korištene u sintezi 1,3–dinitrobenzena

| Spoj   | M / g mol <sup>-1</sup> | Proizvođač           | Čistoća              |
|--|-------------------------|----------------------|----------------------|
| 1,3–dinitrobenzen<br> | 168,11                  | Sigma Aldrich        | 97 %                 |
| Amonijev klorid, NH <sub>4</sub> Cl  | 53,49                   | Kemika               | 99,8 % (pro analysi) |
| Cink u prahu, Zn   | 65,38                   | Schering a.g. Berlin | pro analysi          |
| Željezov (III) klorid heksahidrat,<br>FeCl <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O                           | 270,30                  | Kemika               | 99% (pro analysi)    |
| Aceton<br>          | 58,08                   | Alkaloid AD Skopje   | 99,5 %               |
| Etil–acetat<br>     | 88,11                   | Carlo Erba reagents  | 99,9 % (pro analysi) |
| Petroleter, CH <sub>3</sub> –(CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> –CH <sub>3</sub>                          | 82,2                    | Scharlau             | Reagent grade        |
| Diklormetan, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 84,93                   | Lach Mer             | 99,88 %              |
| Natrijev sulfat, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 142,04                  | Gram–mol             | Pro analysi          |
| Klorovodična kiselina, HCl   | 36,46                   | Gram–mol             | Pro analysi          |
| Kalijev bromid, KBr  | 119,01                  | Sigma Aldrich        | ≥ 99%                |

### 3.2. Instrumentne metode

Pripremljeni spoj 1,3–dinitrozobenzen karakteriziran je IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te mu je ispitano talište. Za kinetička mjerenja korištena je IR spektroskopija.

#### 3.2.1. IR spektroskopija

Za sve eksperimente korišten je FT–IR spektrometar *Perkin Elmer Spectrum Two*. Spektri su snimani u spektralnom području od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$  pri razlučivanju  $4\text{ cm}^{-1}$ . Dobiveni spektar je uprosječni rezultat 10 uzastopnih snimaka. Za obradu prikupljenih podataka korišten je programski paket *Perkin Elmer Spectrum V10*.

#### 3.2.2. Spektroskopija NMR

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  DEPT–Q spektri NMR 1,3–dinitrozobenzena snimljeni su na *Bruker Ascend 400* spektrometru pri konstantnom magnetskom polju od 9,4 T u NMR cjevčicama promjera 5 mm pri sobnoj temperaturi. Kao otapalo je korišten deuterirani kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), a kao unutarnji standard tetrametilsilan (TMS).

#### 3.2.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija

Termička istraživanja provedena su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) na uređaju *Mettler Toledo DSC 823<sup>e</sup>*. Uzorak polimera 1,3–dinitrozobenzena se prvo preša, a zatim stavi u aluminijsku posudicu ( $40\text{ }\mu\text{L}$ ) koja se začepi aluminijskim poklopcem probušenim na nekoliko mjesta kako ne bi došlo do naglog povećanja tlaka unutar posudice uslijed zagrijavanja. Posudica se prebaci u peć DSC uređaja te se zagrijava u dinamičkoj atmosferi dušika uz protok od  $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od 25 do  $250\text{ }^\circ\text{C}$  brzinom zagrijavanja uzorka od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Za prikupljanje i obradu podataka korišten je programski paket *Star<sup>e</sup> SW 14.00*.

#### 3.2.4. Određivanje tališta

Talište polimernog uzorka 1,3–dinitrozobenzena je ispitano na instrumentu *Büchi Melting Point B–545* grijanjem brzinom  $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  u temperaturnom rasponu od 100 do  $235\text{ }^\circ\text{C}$ .

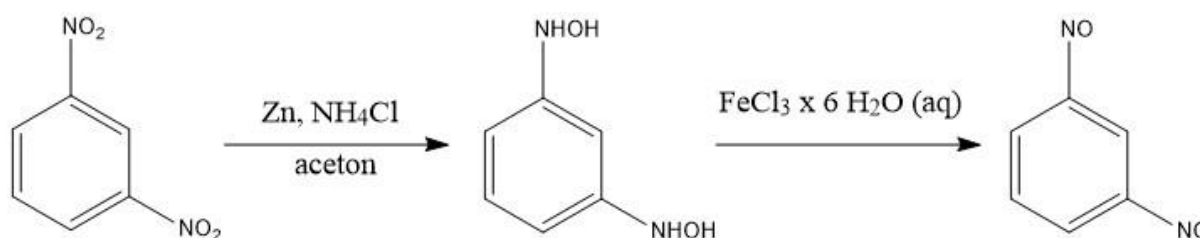
### 3.3. Sinteza 1,3–dinitrozobenzena

Postupak sinteze 1,3–dinitrozobenzena proveden je prema ranije opisanom postupku sinteze derivata C–nitrozobenzena (Slika 15).<sup>14</sup> Cink se aktivira tako da se pomiješa s 10%–tnom klorovodičnom kiselinom nakon čega se smjesa profiltrira, a cink ispere s destiliranom vodom i acetonom. U okrugloj tikvici pomiješaju se 1,3–dinitrobenzen (1 g; 5,95 mmol), amonijev klorid (0,87 g; 16,3 mmol) i aktivirani cink (1,77 g; 27,0 mmol) u 20 mL acetona. Dobivena reakcijska smjesa se ohladi na 0 °C te se u nju polako dokapava voda dok ne dođe do reakcije što je indicirano naglim porastom temperature. Reakcija se provodi 30 minuta uz miješanje i polagano dokapavanje vode pri čemu se pazi da temperatura reakcijske smjese ne prijeđe 10 °C. Nakon toga, reakcijska smjesa se prebaci u oko 200 mL smjese vode i leda i zatim se profiltrira. U filtrat se doda otopina željezova(III) klorida heksahidrata (2,21 g; 8,16 mmol) u 20 mL vode te se dobivena reakcijska smjesa miješa 15 minuta prilikom čega dolazi do zamućenja otopine i nastanka taloga. Reakcijska smjesa se zatim ekstrahira tri puta s po 20 mL diklormetana. Skupljeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu 30 minuta, smjesa se zatim profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Dobiveni produkt se pročisti kromatografijom na stupcu krutog adsorbensa silikagela (90 Å, φ 720–230, Sigma–Aldrich) uz smjesu otapala petroleter:etil–acetat = 8:2. Sastav frakcija prati se tankoslojnom kromatografijom (TLC) na pločicama silikagela Macherey–Nagel SIL G–25/UV254, a detekcija se provodi ultraljubičastim zračenjem. Dobiveno je 30 mg žutog kristalnog produkta (iskorištenje reakcije 3 %).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  : 3095, 1594, 1471, 1431, 1270, 1076, 882.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 8,32 (d, 2H,  $J = 7,90$  Hz); 8,29 (s, 1H); 7,96 (t, 1H,  $J = 7,90$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 110,9; 126,0; 128,0; 164,1.



Slika 15. Sinteza 1,3–dinitrozobenzena

### 3.4. Kinetička mjerenja

Za hlađenje uzoraka na kriogene temperature prilikom kinetičkih mjerenja korišten je ciklički helijev kriostat *Leybold–Heraeus ROK 10–300*, a za kontrolu temperature korišten je modul za regulaciju niskih temperatura *Model 9700 (Scientific Instruments)* povezan na Si diodu i jedinicu za grijanje. Za obradu kinetičkih podataka korišten je programski paket *Origin2015*.

#### 3.4.1. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize

Za svako mjerenje polimerni uzorci pripremljeni su tehnikom KBr pastile (oko 1,5 mg uzorka i 200 mg kalijeva bromida pod pritiskom od 10 tona). Pastila je zatim pričvršćena između dviju pločica cezijeva jodida na nosač kriostata. Uzorak je zatim ohlađen na kriogenu temperaturu (13–14 K) postignutu pri niskom tlaku (približno  $10^{-6}$  mbar) te je fotoliziran niskotlačnom živinom UV lampom *UVP Inc. (250 W)* valne duljine zračenja od 254 nm tijekom dva sata (slika 16, lijevo). Prije i nakon fotolize pri kriogenoj temperaturi snimljeni su IR spektri. Nakon fotolize temperatura kriostata je povišena te je uzorak zagrijan na željenu temperaturu na kojoj su provedena izotermička kinetička mjerenja. Mjerenja su provedena snimanjem IR spektara uzorka svakih 65 sekundi tijekom tri sata na odgovarajućoj temperaturi (slika 16, desno). Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena u čvrstom stanju praćena je promjenom intenziteta karakteristične vrpce asimetričnog istezanja  $E\text{-ON=NO}$  veze pri  $1270\text{ cm}^{-1}$  te promjenom intenziteta karakteristične vrpce istezanja  $\text{N=O}$  veze monomera pri  $1504\text{ cm}^{-1}$ . Ovaj postupak je ponovljen na šest različitih temperatura: 145 K, 150 K, 155 K, 160 K, 175 K i 180 K.



**Slika 16.** Lijevo je prikazana fotoliza polimernog uzorka 1,3–dinitrozobenzena, a desno praćenje kinetike polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena u KBr pastili uz pomoć vremenski razlučene IR spektroskopije

#### 3.4.2. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije

Pločica cezijeva jodida pričvršćena je na nosač kriostata te je sustav ohlađen na kriogenu temperaturu od 14 K pri tlaku od približno  $10^{-6}$  mbar. Snimljen je IR spektar prije depozicije. Uzorak je stavljen u staklenu tikvicu L–oblika smještenu izvan glave kriostata. Za vrijeme hlađenja glave kriostata na kriogenu temperaturu, uzorak polimera 1,3–dinitrozobenzena hlađen je ledom kako bi se spriječila prijevremena sublimacija. Nakon što je unutar glave kriostata postignuta temperatura od 14 K, uzorak polimera 1,3–dinitrozobenzena je zagrijan uz pomoć uljne kupelji na 125 °C te je na toj temperaturi ostavljen 20 minuta. Nakon toga, snimljen je IR spektar. Temperatura kriostata zatim je povišena na željenu temperaturu te su na način analogan postupku nakon kriogene fotolize provedena izotermička kinetička mjerenja. Ovaj postupak je ponovljen pri pet različitih temperatura: 170 K, 175 K, 180 K, 185 K i 190 K.

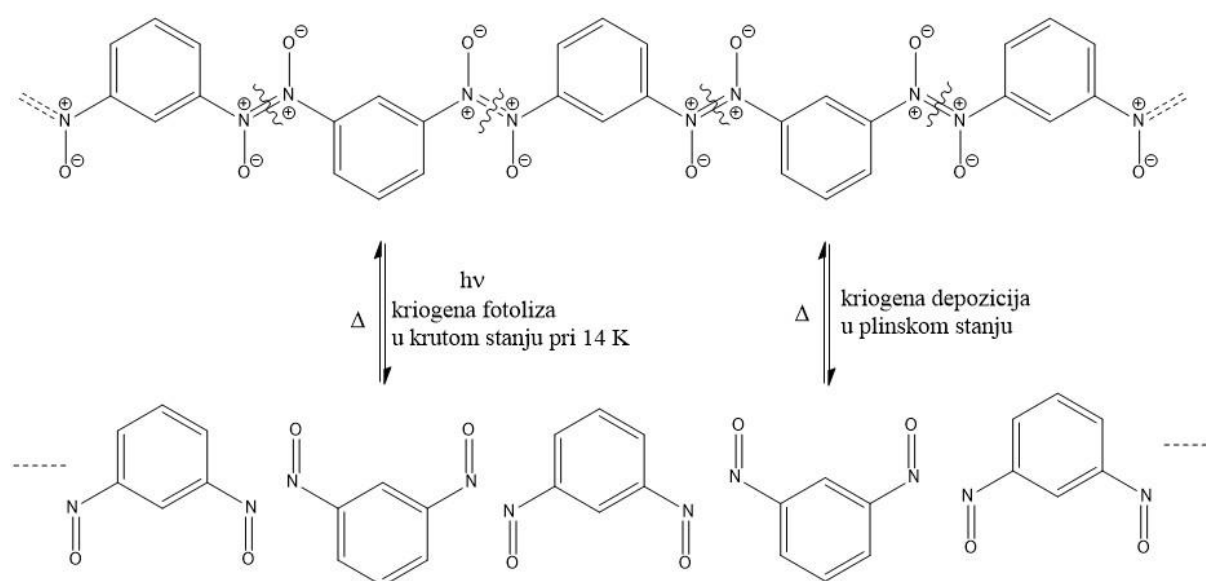
### 3.5. Termička disocijacija

Za ispitivanje termičke disocijacije polimera 1,3–nitrozobenzena pripravljena je standardna KBr pastila. Pastila je stavljena u nosač termobloka *Bruker Eurotherm 2216* koji je umetnut u IR spektrometar. Uzorak u termobloku je zagrijavan u temperaturnom rasponu od 30 do 110 °C. Na svakoj temperaturi uzorak je ostavljen 5 minuta nakon čega je snimljen IR spektar.



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena praćena je pri dva različita topokemijska uvjeta. Monomeri 1,3–dinitrozobenzena pripremljeni su kriogenom fotolizom polimera 1,3–dinitrozobenzena u KBr pastili ili kriogenom depozicijom na pločicu cezijeve jodida. Zagrijavanjem monomera 1,3–dinitrozobenzena u obje topokemijske okoline dolazi do njihove repolimerizacije kako je prikazano na slici 17.



**Slika 17.** Priprema monomera 1,3–dinitrozobenzena iz pripadajućeg polimera 1,3–dinitrozobenzena kriogenom fotolizom u čvrstom stanju pri 14 K te kriogenom depozicijom u plinskom stanju

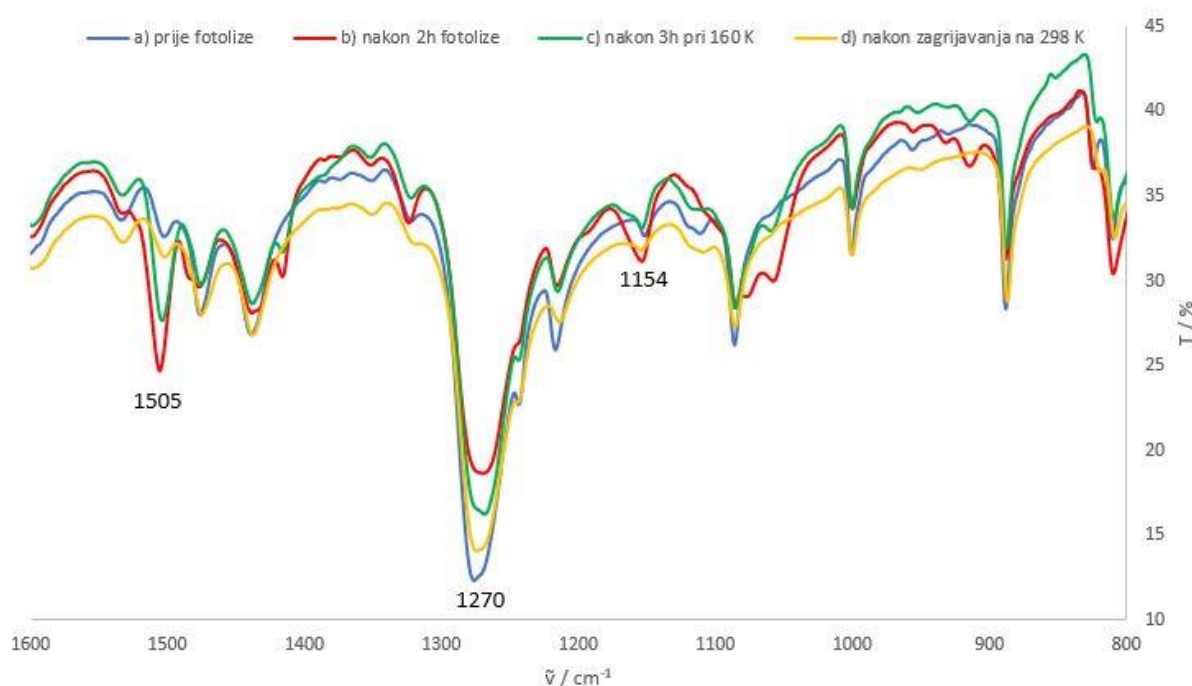
### 4.1. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize polimera u čvrstom stanju

Uzorci polimera 1,3–dinitrozobenzena fotolizirani su dva sata u KBr pastili na kriogenoj temperaturi od 14 K. Promjene su praćene pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije, a na Slici 18 je prikazan skup spektara prikupljen mjerenjima pri 160 K. U spektru snimljenom

prije fotolize uzorka opaža se signal asimetričnog istežanja  $E-ON=NO$  veze pri  $1270\text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje da se 1,3-dinitrozobenzene nalazi u obliku azodioksidnog polimera (slika 18a).

Iz spektra snimljenog nakon fotolize uzorka (slika 18b) je vidljivo da dolazi do smanjenja intenziteta signala pri  $1270\text{ cm}^{-1}$ , koji je karakterističan za asimetrično istežanje  $E-ON=NO$  veze. Istovremeno, u spektru se pojavljuju dva nova signala, signal pri  $1505\text{ cm}^{-1}$ , karakterističan za istežanje  $N=O$  veze te signal pri  $1154\text{ cm}^{-1}$ , karakterističan za istežanje  $C-N$  veze što upućuje na fotolitičku disocijaciju polimera 1,3-dinitrozobenzena na monomerne jedinice.

Nakon povišenja temperature na  $160\text{ K}$  (slika 18c), signal pri  $1270\text{ cm}^{-1}$  počinje rasti, a signali pri  $1505\text{ cm}^{-1}$  i  $1154\text{ cm}^{-1}$  se počinju smanjivati. Opažene promjene u IR spektrima ukazuju na repolimerizaciju monomera 1,3-dinitrozobenzena pripremljenih kriogenom fotolizom. Zagrijavanjem uzorka na sobnu temperaturu (slika 18d) dolazi do gotovo potpune regeneracije početnog polimera.

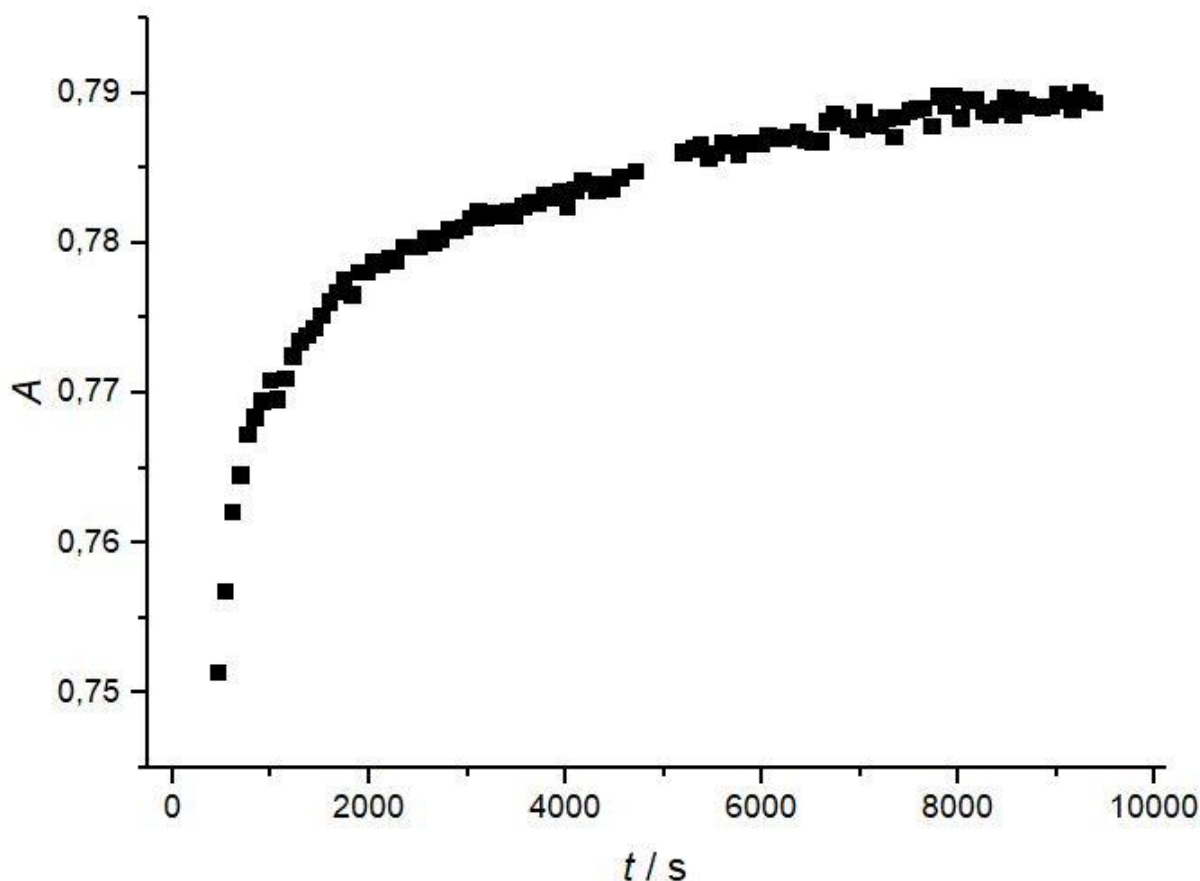


**Slika 18.** IR spektri 1,3-dinitrozobenzena a) prije fotolize (plavi spektar), b) nakon 2h fotolize (crveni spektar), c) nakon 3h pri  $160\text{ K}$  (zeleni spektar) te d) nakon zagrijavanja na  $298\text{ K}$  (žuti spektar)

Kinetika reakcije repolimerizacije mjerena je vremenski razlučenom FT-IR spektroskopijom, pri čemu je praćeno povećanje intenziteta signala asimetričnog istežanja E-ON=NO veze pri  $1270\text{ cm}^{-1}$ . Kinetičke krivulje repolimerizacije mogu se aproksimirati eksponencijalnom jednažbom (1)

$$A_t = A_\infty - (A_\infty - A_0)e^{-kt} \quad (1)$$

gdje je  $A_t$  apsorbancija E-ON=NO vrpce polimera u vremenu  $t$ ,  $A_\infty$  apsorbancija na kraju reakcije,  $A_0$  apsorbancija na početku reakcije, a  $k$  je koeficijent brzine reakcije polimerizacije. Primjer jedne takve eksponencijalne krivulje polimerizacije 1,3-dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize pri 160 K prikazan je na slici 19.



**Slika 19.** Kinetička krivulja repolimerizacije 1,3-dinitrozobenzena pri 160 K nakon kriogene fotolize polimera u čvrstom stanju

Kinetika repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena praćena je pri šest razlićitih temperatura, a dobiveni koeficijenti brzine reakcije polimerizacije dane su u tablici 2.

**Tablica 2.** Koeficijenti brzine repolimerizacije ( $k_r$ ) 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize polimera pri različitim temperaturama izraćunati iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije karakteristićne vrpce istežanja  $E\text{--ON=NO}$  veze o vremenu

| $T / \text{K}$ | $10^4 k_r / \text{s}^{-1}$ |
|----------------|----------------------------|
| 145            | $3,39 \pm 0,45^a$          |
| 150            | $3,80 \pm 0,22$            |
| 155            | $4,81 \pm 0,21$            |
| 160            | $5,73 \pm 0,28$            |
| 175            | $6,91 \pm 0,49$            |
| 180            | $11,5 \pm 0,70$            |

<sup>a</sup> Standardna pogreška

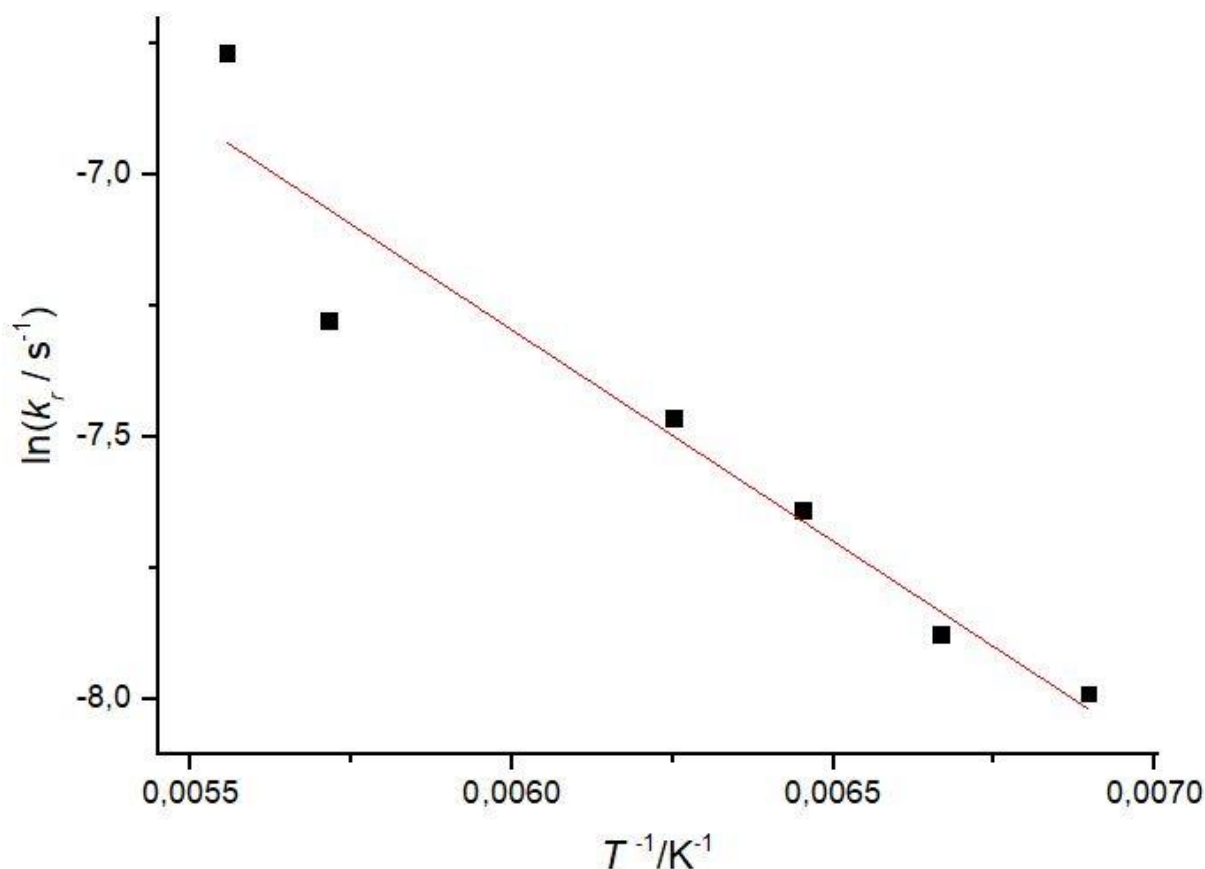
Za određivanje energije aktivacije polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena korištena je Arrheniusova jednadžba (2) koja predstavlja temperaturnu ovisnost koeficijenta brzine reakcije:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2)$$

gdje je  $k$  koeficijent brzine reakcije,  $A$  predeksponencijalni faktor,  $E_a$  energija aktivacije,  $R$  opća plinska konstanta i  $T$  termodinamićka temperatura.

Iz nagiba pravca (slika 20) logaritamskog oblika Arrheniusove jednadžbe (3) izraćunata je energija aktivacije za reakciju polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize polimera u ćvrstom stanju koja je dana u tablici 3.

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (3)$$



**Slika 20.** Prikaz ovisnosti  $\ln(k_r)$  o  $1/T$  prema Arrheniusovoj jednadžbi (3) za repolimerizaciju 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju ( $R^2 = 0,9015$ )

Ostali aktivacijski parametri određeni su korištenjem Eyringove jednadžbe (4)

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger G^\circ / RT} \quad (4)$$

u kojoj  $k$  predstavlja koeficijent brzine reakcije,  $\kappa$  je transmisijski faktor,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodinamička temperatura,  $h$  je Planckova konstanta,  $R$  je opća plinska konstanta i  $\Delta^\ddagger G^\circ$  je standardna Gibbsova energija aktivacije. Transmisijski faktor govori o razlici između teorijske i eksperimentalne vrijednosti. Budući da se transmisijski faktor ne može predvidjeti, često se uzima da on iznosi približno jedan te se može zanemariti.

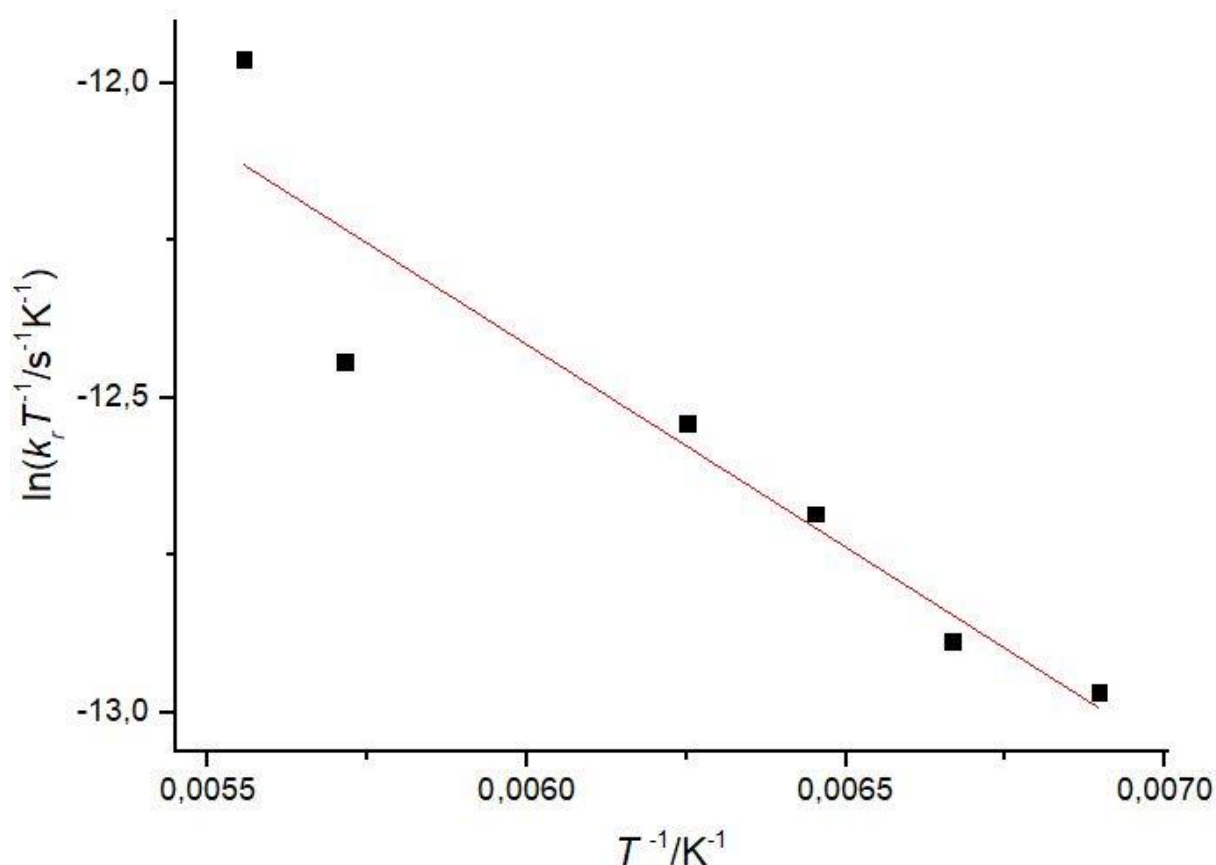
Standardna Gibbsova energija aktivacije dana je jednadžbom (5) gdje je  $T$  termodinamička temperatura,  $\Delta^\ddagger H^\circ$  je standardna entalpija aktivacije, a  $\Delta^\ddagger S^\circ$  je standardna entropija aktivacije.

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ \quad (5)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (5) u Eyringovu jednadžbu (4) te logaritmiranjem dobiva se linearni oblik Eyringove jednadžbe (6).

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R} \quad (6)$$

Ako su  $\Delta^\ddagger H^\circ$  i  $\Delta^\ddagger S^\circ$  u danom temperaturnom području neovisni o temperaturi, tada se iz logaritamskog oblika Eyringove jednadžbe (6) mogu izračunati aktivacijski parametri  $\Delta^\ddagger H^\circ$  i  $\Delta^\ddagger S^\circ$ .  $\Delta^\ddagger H^\circ$  izračunata je iz nagiba pravca, a  $\Delta^\ddagger S^\circ$  iz odsječka pravca prikazanog na slici 21.



**Slika 21.** Prikaz ovisnosti  $\ln(k_r/T)$  o  $1/T$  prema logaritamskom obliku Eyringove jednadžbe za repolimerizaciju 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju ( $R^2 = 0,8536$ )

Iz dobivenih vrijednosti standardne aktivacijske entalpije i entropije, iz jednadžbe (5) izračunata je i standardna Gibbsova energija aktivacije  $\Delta^\ddagger G^\circ$  pri temperaturi od 160 K. Vrijednosti aktivacijskih parametara prikazane su u tablici 3.

**Tablica 3.** Aktivacijski parametri reakcije repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju.

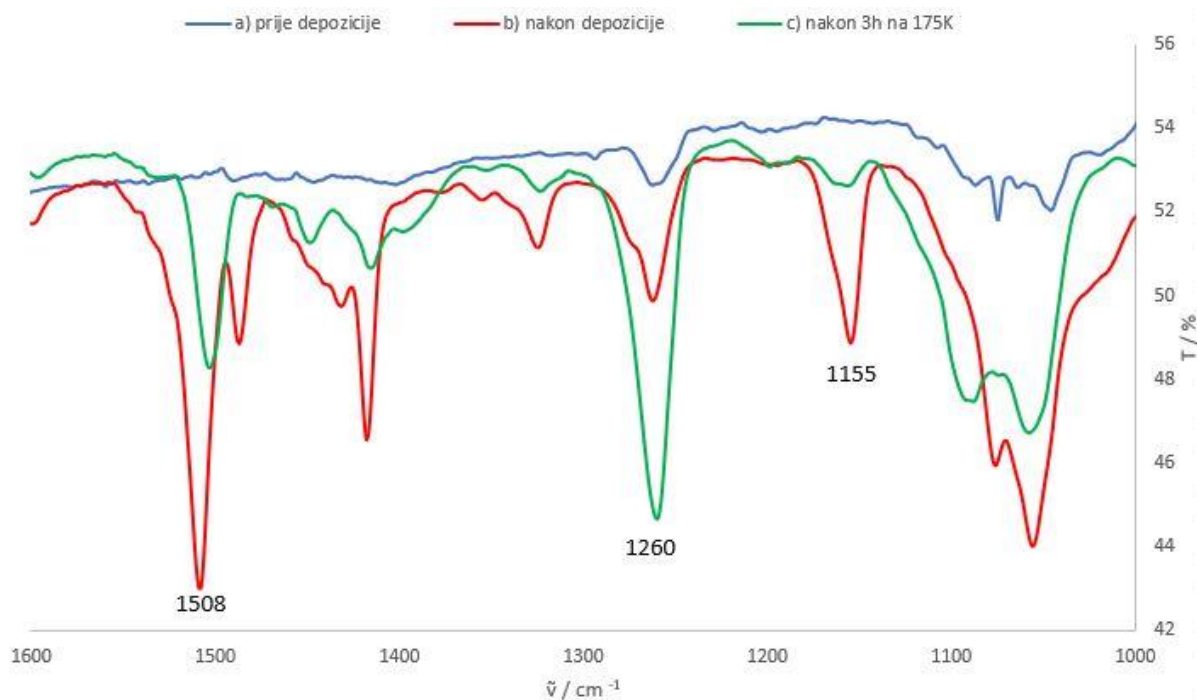
| $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------------------------|--|---|--|
| $6,7 \pm 1,0^a$            | $5,4 \pm 1,0$                                  | $-269 \pm 6$  | $48,3 \pm 1,0$                                 |

<sup>a</sup> Standardna pogreška

#### 4.2. Kinetika polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije u čvrstom stanju

1,3–dinitrozobenzon deponiran je na pločicu cezijeva jodida ohlađenu na 14 K, a uzorak je zatim zagrijavan na više temperature. Sve promjene praćene su IR spektroskopijom. Na slici 22a prikazan je IR spektar pločice cezijevog jodida bez deponiranog uzorka. Iz IR spektra prikazanog na slici 22b može se opaziti da prilikom zagrijavanja uzorka dolazi do sublimacije i depozicije monomera 1,3–dinitrozobenzena na pločicu cezijeva jodida na što ukazuje pojava signala pri  $1508 \text{ cm}^{-1}$  i  $1155 \text{ cm}^{-1}$ , koji se pripisuju istezanju N=O veze odnosno C–N veze monomera.

Zagrijavanjem deponiranog monomera 1,3–dinitrozobenzena na 175 K (slika 22c), dolazi do smanjenja intenziteta signala pri  $1508$  i  $1155 \text{ cm}^{-1}$ , te do porasta intenziteta signala pri  $1260 \text{ cm}^{-1}$ , koji odgovara asimetričnom istezanju E–ON=NO veze. Opažene promjene u IR spektrima ukazuju na repolimerizaciju 1,3–dinitrozobenzena dobivenog kriogenom depozicijom prilikom povišenja temperature.



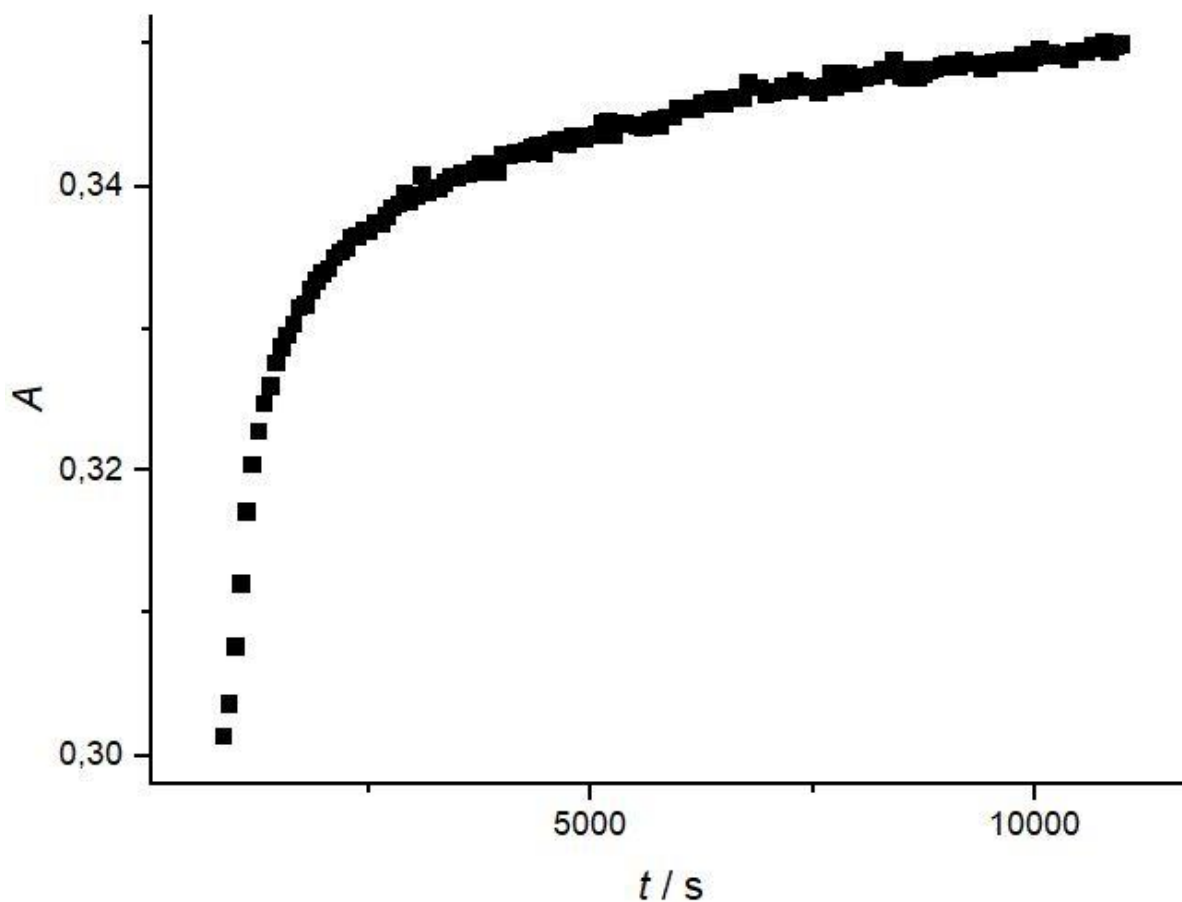
**Slika 22.** IR spektri a) pločice cezijeve jodida prije depozicije uzorka (plavi spektar); b) nakon depozicije (crveni spektar); c) nakon 3h pri 175 K (zeleni spektar)

Kinetika reakcije repolimerizacije nakon kriogene depozicije,  $k_r$ , mjerena je vremenski razlučenom FT–IR spektroskopijom, prilikom čega je praćeno povećanje intenziteta signala asimetričnog istezanja  $E\text{--ON=NO}$  veze pri  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Kinetičke krivulje repolimerizacije mogu se aproksimirati eksponencijalnom jednažbom (1), a primjer jedne takve krivulje pri 175 K prikazan je na slici 23.

Kinetika repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena praćena je pri pet različitim temperatura, a koeficijenti brzine reakcije izračunate su iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije o vremenu (1) (tablica 4).

Energija aktivacije za reakciju repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije izračunata je iz nagiba pravca logaritamskog oblika Arrheniusove jednažbe (3) (slika 24), analogno kao u prethodnom poglavlju (4.1.), a dobivena vrijednost je navedena u tablici 5.



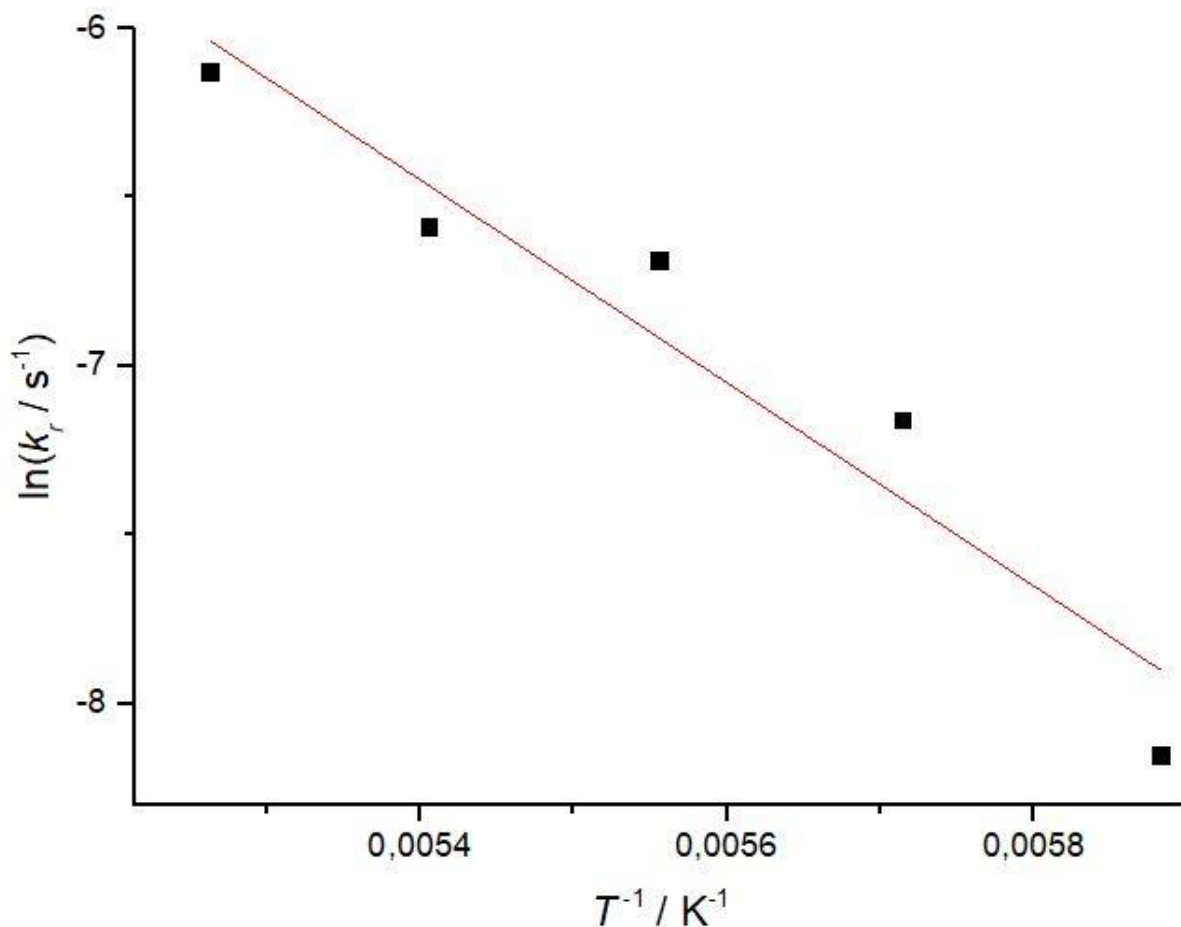


**Slika 23.** Kinetička krivulja repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena pri 175 K nakon kriogene depozicije

**Tablica 4.** Koeficijenti brzine repolimerizacije ( $k_r$ ) 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije polimera pri različitim temperaturama izračunati iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije karakteristične vrpce istežanja  $E\text{--}ON\text{=NO}$  veze o vremenu.

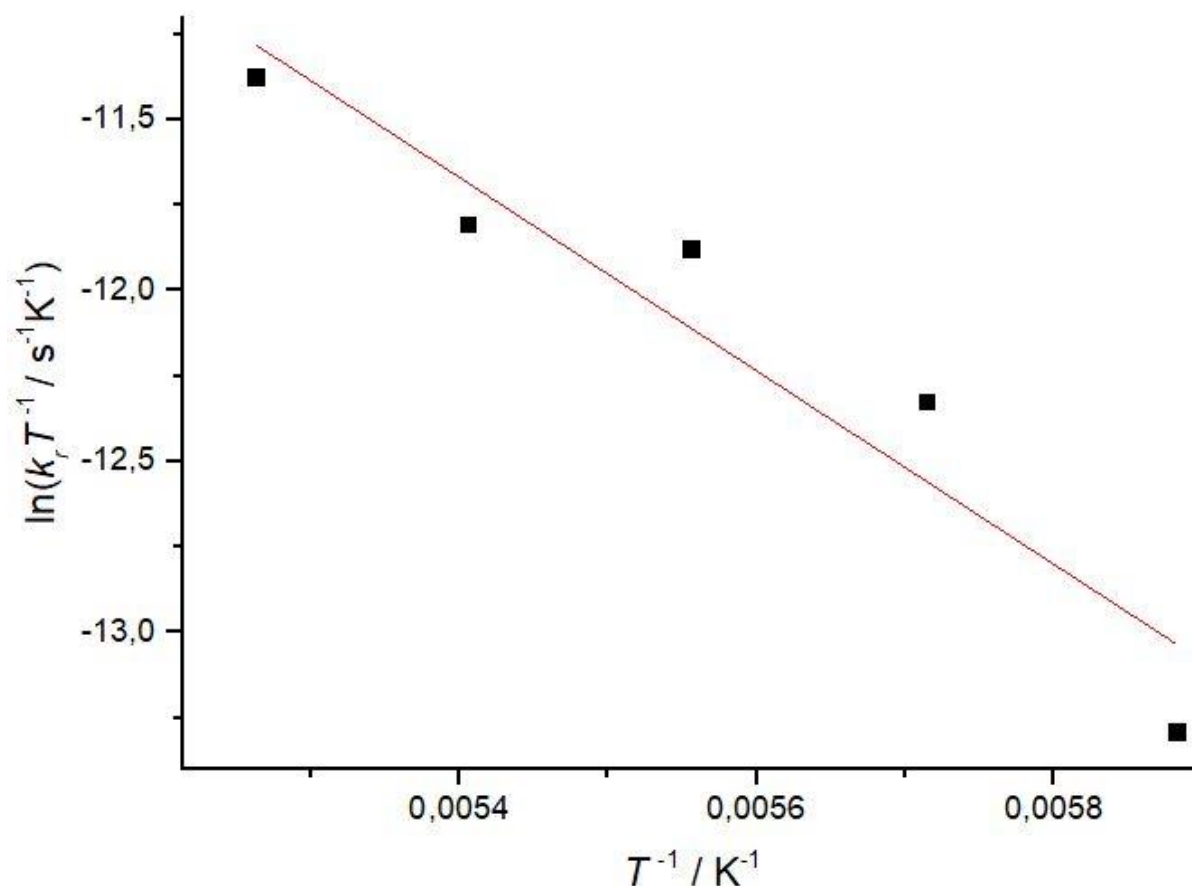
| $T / \text{K}$ | $10^4 k_r / \text{s}^{-1}$ |
|----------------|----------------------------|
| 170            | $2,88 \pm 0,18^a$          |
| 175            | $7,78 \pm 0,32$            |
| 180            | $12,5 \pm 0,42$            |
| 185            | $13,8 \pm 0,57$            |
| 190            | $21,8 \pm 1,0$             |

<sup>a</sup> Standardna pogreška



**Slika 24.** Prikaz ovisnosti  $\ln(k_r)$  o  $1/T$  prema logaritamskom obliku Arrheniusove jednadžbe za repolimerizaciju 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije ( $R^2 = 0,8896$ )

Ostali aktivacijski parametri za reakciju repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije (standardna entalpija aktivacije,  $\Delta^\ddagger H^\circ$ , standardna entropija aktivacije,  $\Delta^\ddagger S^\circ$  te standardna Gibbsova energija aktivacije  $\Delta^\ddagger G^\circ$ ) izračunati su analogno načinu opisanom u prethodnom poglavlju (4.1.). Iz logaritamskog oblika Eyringove jednadžbe (6) izračunate su standardna aktivacijska entalpija i entropija.  $\Delta^\ddagger H^\circ$  je izračunata iz nagiba pravca, a  $\Delta^\ddagger S^\circ$  iz odsječka pravca prikazanog na slici 25.



**Slika 25.** Prikaz ovisnosti  $\ln(k_r/T)$  o  $1/T$  prema logaritamskom obliku Eyringove jednadžbe za repolimerizaciju 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije ( $R^2 = 0,8759$ )

Uvrštavanjem dobivenih aktivacijskih parametara  $\Delta^\ddagger H^\circ$  i  $\Delta^\ddagger S^\circ$  u jednadžbu (5) izračunata je i standardna Gibbsova energija aktivacije pri temperaturi od 180 K. Vrijednosti dobivenih aktivacijskih parametara prikazani su u tablici 5.

**Tablica 5.** Aktivacijski parametri reakcije repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije u čvrstom stanju.

| $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------------------------|--|---|--|
| $25,0 \pm 4,3^a$           | $23,5 \pm 4,4$                                 | $-167,5 \pm 24$   | $53,7 \pm 6,2$                                 |

<sup>a</sup> Standardna pogreška

### 4.3. Utjecaj topokemijske okoline na kinetiku polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena

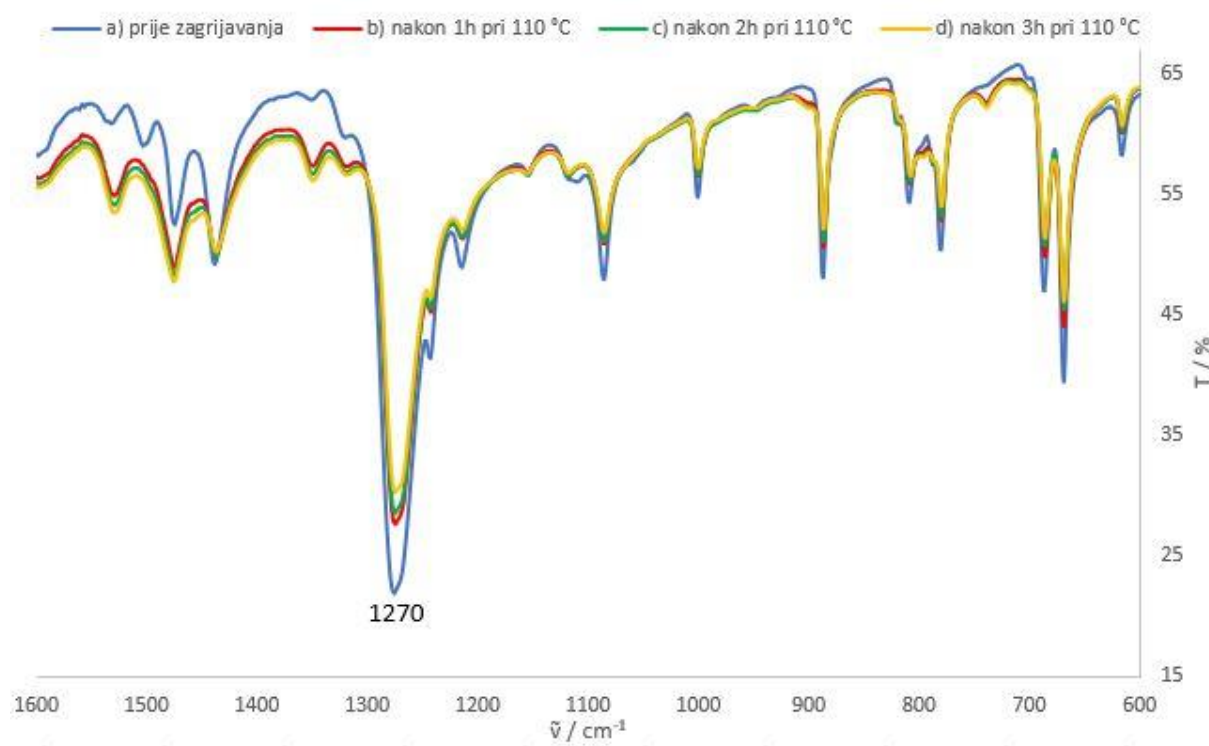
Iz rezultata prikazanih u tablici 3 mogu se opaziti niske vrijednosti energije aktivacije ( $6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i standardne entalpije aktivacije ( $5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) za reakciju repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize polimera u KBr pastili. Takve niske vrijednosti  $E_a$  i  $\Delta^\ddagger H^\circ$  mogu se pripisati jakom topokemijskom efektu. Parovi nitrozo skupina susjednih molekula monomera 1,3–dinitrozobenzena nakon fotolitičkog cijepanja  $E$ –azodioksidne veze pri kriogenim uvjetima ostaju na maloj međusobnoj udaljenosti te se nalaze u povoljnoj orijentaciji za reakciju. Stoga vrlo lako dolazi do repolimerizacije uslijed povišenja temperature.

Proučavanjem kinetike repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije monomera na pločicu cezijeva jodida dobivena je energija aktivacije  $25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  te standardna entalpija aktivacije  $23,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vrijednosti ovih aktivacijskih parametara su puno više od onih dobivenih za reakciju repolimerizacije nakon kriogene fotolize što ukazuje na znatno slabiji topokemijski utjecaj na reakciju polimerizacije kod deponiranih monomera 1,3–dinitrozobenzena. Nakon depozicije, molekule nitrozo monomera su nasumično orijentirane te se nalaze u manje povoljnoj orijentaciji za reakciju repolimerizacije. Kao posljedica toga, reakcija repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije je sporija, a energija i standardna entalpija aktivacije su niže. Također, reakcija polimerizacije monomera 1,3–dinitrozobenzena pripravljenih kriogenom fotolizom monomera započinje pri nižim temperaturama u usporedbi s reakcijom nakon kriogene depozicije. Sličan utjecaj topokemije opažen je u nedavnim istraživanjima dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena te polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena.<sup>8,11,13,15,16</sup>

Kinetičke krivulje repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize i kriogene depozicije imaju eksponencijalni oblik pri svim mjerenim temperaturama. Iz toga proizlazi da je kemijska reakcija između dva dušikova atoma nitrozo skupina kojom nastaje polimerni azodioksid, ujedno i stupanj koji određuje brzinu reakcije polimerizacije, odnosno spori stupanj reakcije. Standardna entropija aktivacije za reakciju polimerizacije nakon kriogene fotolize iznosi  $-269 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  odnosno  $-168 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  za reakciju nakon kriogene depozicije. Negativne vrijednosti standardnih entropija aktivacija su očekivane budući da se radi o reakcijama asocijacije dok izrazito visoke apsolutne vrijednosti  $\Delta^\ddagger S^\circ$  ukazuju da velik doprinos entropiji vjerojatno potječe iz promjena u rasporedu molekula u čvrstom stanju.

#### 4.4. Ispitivanje termičke disocijacije polimera 1,3–dinitrozobenzena

Polimerni uzorak 1,3–dinitrozobenzena u KBr pastili zagrijavan je u termobloku od 30 do 110 °C. Pri temperaturi od 110 °C snimani su IR spektri uzorka svakih 5 minuta tijekom tri sata (slika 26). Iz IR spektara prikazanih na slici 26 može se opaziti da je signal pri 1270  $\text{cm}^{-1}$ , karakterističan za istežanje  $E\text{-ON=NO}$  polimera veze prisutan čak i nakon što je uzorak ostavljen tri sata na 110 °C te da nema pojave novih signala. Iz toga se može zaključiti da prilikom zagrijavanja uzorka polimera 1,3–dinitrozobenzena ne dolazi do termičke disocijacije, odnosno do nastajanja nitrozo monomera.



**Slika 26.** Uzorak polimera 1,3–dinitrozobenzena a) prije zagrijavanja (plavi spektar); b) nakon 1 h pri 110 °C (crveni spektar), c) nakon 2 h pri 110 °C (zeleni spektar) te d) nakon 3 h pri 110 °C (žuti spektar)

#### 4.5. Termička istraživanja polimera 1,3–dinitrozobenzena

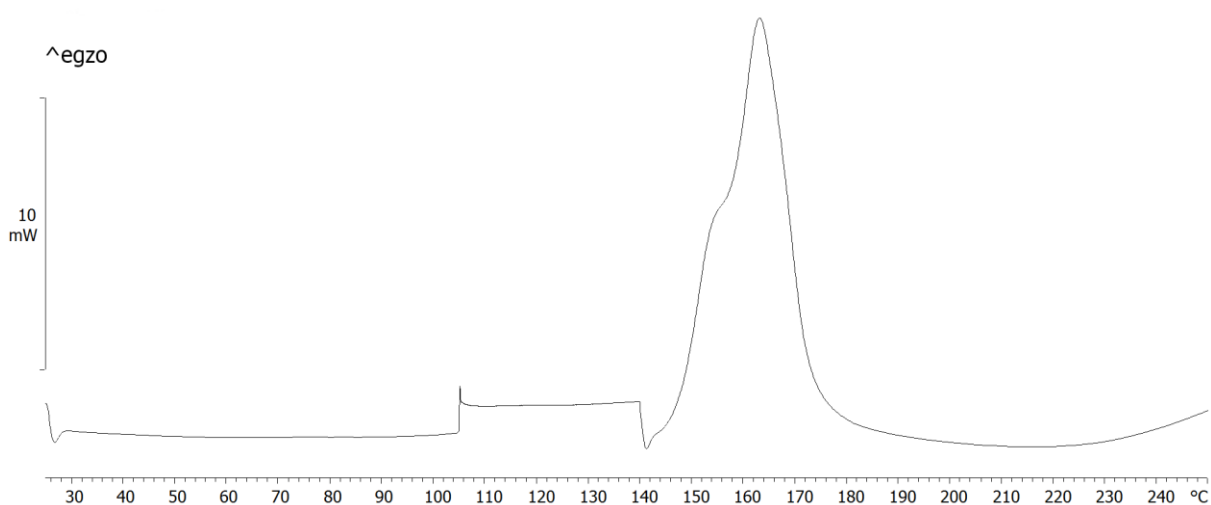
##### 4.5.1. Talište

Zagrijavanjem uzorka 1,3–dinitrozobenzena u staklenoj kapilari do temperature od 235 °C ne dolazi do taljenja uzorka. Pri temperaturi od 145 °C opaža se promjena boje uzorka iz žute u

tamnožutu/smeđu, a pri temperaturi od 160 °C uzorak postaje tamnosmeđi, što ukazuje da povišenjem temperature vjerojatno dolazi do raspadanja 1,3–dinitrozobenzena.

#### 4.5.2. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Iz DSC krivulje prikazane na slici 27 opaža se da u temperaturnom rasponu od 145 do 150 °C dolazi do promjene u entalpiji, što je u skladu s promjenama opaženim prilikom određivanja tališta 1,3–dinitrozobenzena.



Slika 27. DSC krivulja 1,3–dinitrozobenzena

## 4.6. Topljivost polimera 1,3–dinitrozobenzena

U tablici 6 su prikazani rezultati ispitivanja topljivosti polimera 1,3–dinitrozobenzena u organskim otapalima. Uzorak je djelomično topljiv u kloroformu, netopljiv u acetonu i eteru, a topljiv je u 1,2–dikloretanu. U slučaju diklormetana, otapa se uz pomoć ultrazvučne kupelji.

Tablica 6. Topljivost polimera 1,3–dinitrozobenzena u različitim organskim otapalima

| Otapalo        | 1,3–dinitrozобенzen           |
|----------------|-------------------------------|
| kloroform      | djelomično topljiv            |
| aceton         | netopljiv                     |
| eter           | netopljiv                     |
| diklormetan    | topljiv uz ultrazvučnu kupelj |
| 1,2–dikloretan | topljiv                       |

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada proučene su kinetike polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena pri različitim topokemijskim uvjetima u čvrstom stanju. 1,3–dinitrozobenzene sintetiziran je iz 1,3–dinitrobenzena redukcijom do hidroksilamina koji je zatim oksidiran do 1,3–dinitrozobenzena. 1,3–Dinitrozobenzene izoliran je u obliku žutog polimera, što potvrđuje signal *E*–azodioksidne veze pri  $1270\text{ cm}^{-1}$  u IR spektru uzorka.

Monomeri 1,3–dinitrozobenzena pripremljeni su kriogenom fotolizom polimera u KBr pastili te kriogenom depozicijom para monomera na pločicu cezijeva jodida. Reakcije repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena praćene su vremenski razlučenom FT–IR spektroskopijom pri različitim temperaturama. Iz temperaturne ovisnosti koeficijenta brzine reakcije određeni su aktivacijski parametri za reakciju repolimerizacije.

Kinetička krivulja reakcije repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize i nakon kriogene depozicije ima eksponencijalni oblik pri svim mjerenim temperaturama iz čega se može zaključiti da je kemijska reakcija polimerizacije ujedno i proces koji određuje brzinu reakcije.

Prilikom reakcije repolimerizacije 1,3–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize uočen je jak utjecaj topokemijskog efekta. Naime, vrlo niske vrijednosti energije aktivacije te standardne entalpije aktivacije ukazuju da molekule monomera 1,3–dinitrozobenzena ostaju vrlo blizu i u međusobno povoljnoj orijentaciji za brzu repolimerizaciju povišenjem temperature.

Nasuprot tome, kod reakcije repolimerizacije nakon kriogene depozicije topokemijski efekt je znatno slabiji. Veće vrijednosti energije aktivacije i standardne entalpije aktivacije ukazuju da su molekule monomera 1,3–dinitrozobenzena međusobno udaljenije i u nepovoljnijoj orijentaciji za reakciju od onih pripremljenih kriogenim fotolitičkim cijepanjem azodioksidne veze te stoga sporije dolazi do reakcije repolimerizacije.

Rezultati ovog rada ukazuju na značajan utjecaj topokemije na brzinu polimerizacije 1,3–dinitrozobenzena u čvrstom stanju koji je opažen i u prijašnjim istraživanjima kinetike polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena. Međutim, dok je kod 1,4–dinitrozobenzena nakon kriogene depozicije uočeno nastajanje *Z*–polimera, repolimerizacijom 1,3–dinitrozobenzena u obje topokemijske okoline nastaje isključivo *E*–polimer.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

acacH – pentan-2,4-dion

CDCl<sub>3</sub> – deuterirani kloroform

CP-MAS – križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. *cross-polarization magic angle spinning*)

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*)

EDTA – etilendiamintetraoctena kiselina

FT – Fourierova transformacija

HMPA – heksametilfosforamid

4,3-HNBA – 4–hidroksi–3-nitrozobenzenamid

HPA – heteropolikiselina

NMR – nuklearna magnetna rezonancija (engl. *nuclear magnetic resonance*)

MCPBA – m-klorperoksobenzojeva kiselina

TLC – tankoslojna kromatografija (eng. *thin layer chromatography*)

TMS – tetrametilsilan

TR-FTIR – vremenski razlučena infracrvena spektroskopija uz Fourierovu transformaciju (eng. *time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy*)

TR-XRPD – vremenski razlučena rendgenska difrakcija na praškastom uzorku (eng. *time-resolved X-ray powder diffraction*)

UV – ultraljubičasto (engl. *ultraviolet*)

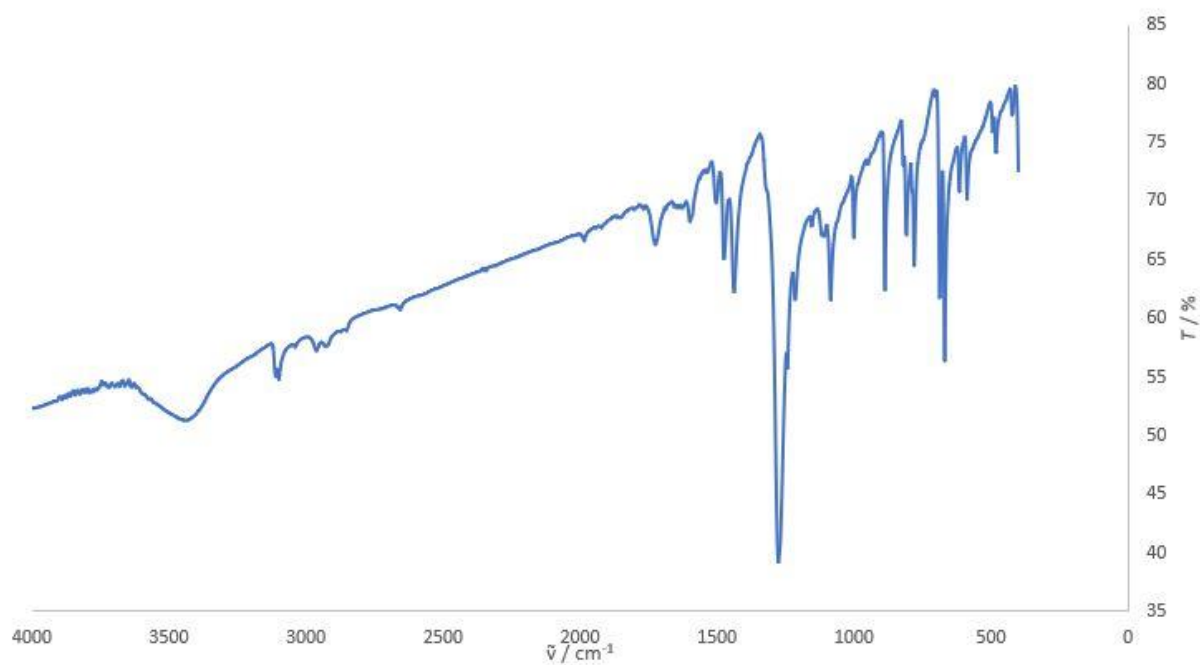
Vis – vidljivo (engl. *visible*)



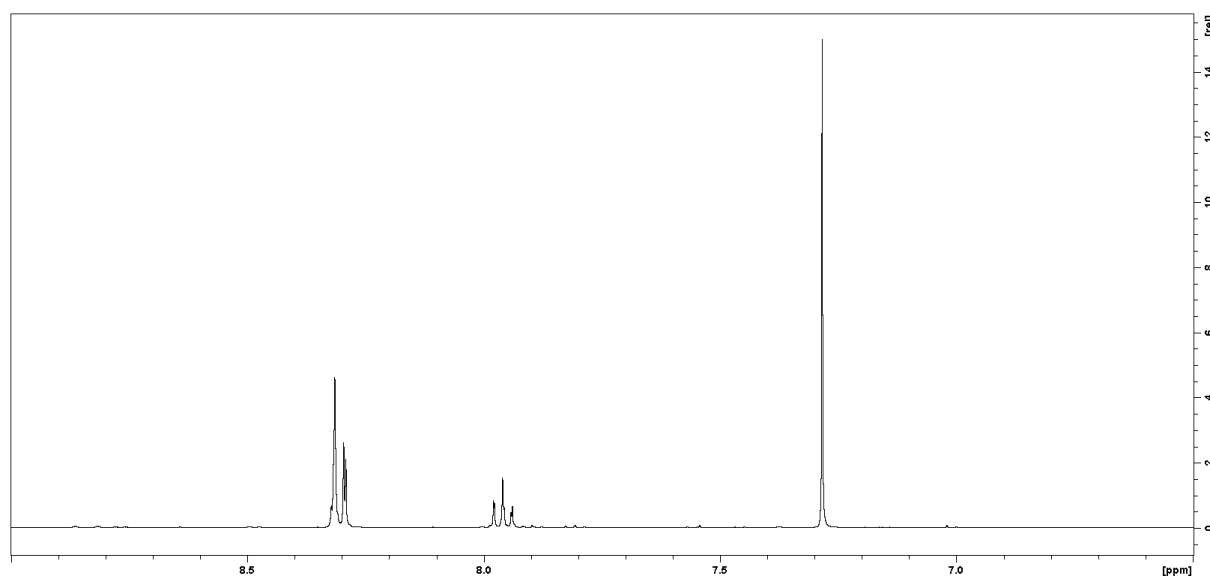
## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. I. Biljan, H. Vančik, *Cryst.* **7** (2017) 376.
2. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
3. V. Šimunić–Mežnarić, E. Meštrović, V. Tomišić, M. Žgela, D. Vikić–Topić, H. Čičak, P. Novak, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **78** (2005) 511–518.
4. H. Vančik, *Aromatic C–nitroso Compounds*, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2013, str. 15–100.
5. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286.
6. I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Str.* **979** (2010) 22–26.
7. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.
8. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Str.* **1104** (2016) 85–90.
9. K. Varga, I. Biljan, V. Tomišić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. A* **122** (2018) 2542–2549.
10. K. Varga, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **29** (2015) 214–220.
11. P. Bibulić, I. Rončević, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383–389.
12. B. G. Gowenlock, G. B. Richter–Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797–809.
13. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *Cryst. Eng. Comm.* **17** (2015) 1434–1438.
14. K. G. Orrell, D. Stephenson, J. H. Verlaque, *J. Chem. Soc.* **2** (1990) 1297–1303.
15. P. Bibulić, *Polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena*, Diplomski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014, str. 32–35.
16. N. Lešić, *Kinetika dimerizacije monomera i disocijacije dimera p–halogennitrozobenzena u čvrstom stanju*, Diplomski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 36–41.

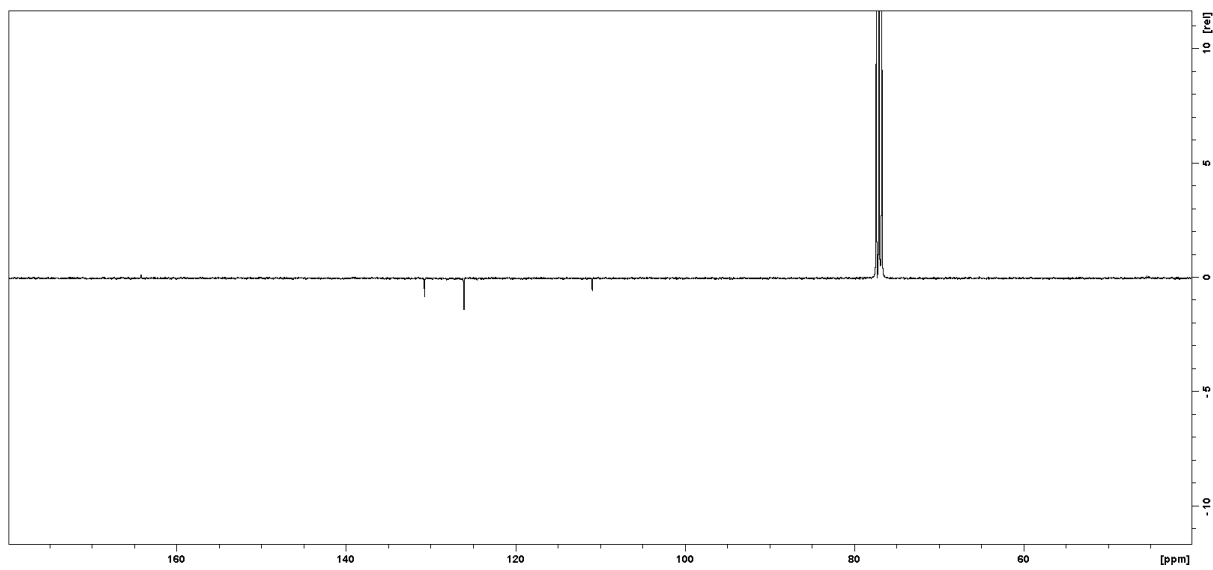
## § 8. DODATAK



Slika D1. IR spektar polimera 1,3-dinitrozobenzena



Slika D2.  $^1\text{H}$  NMR spektar polimera 1,3-dinitrozobenzena



Slika D3.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar polimera 1,3-dinitrozobenzena

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Margareta Pavković

Datum rođenja: 15.03.1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

- |           |  |
|-----------|--|
| 1999–2007 | Osnovna škola Izidora Kršnjavoga, Zagreb   |
| 2007–2011 | XV. Gimnazija, Zagreb  |
| 2011–2016 | Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, tema Završnog rada: Sinteza i svojstva ibuprofena (mentorica: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković) |
| 2016–2018 | Diplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu   |
| 2015      | Međunarodna studentska praksa Erasmus+ Traineeship, King's College London, London, UK  |

### Nagrade i priznanja

- |      |  |
|------|--|
| 2013 | Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje u 6. Otvorenom danu Kemijskog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta u Zagrebu |
|------|--|

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- |           |  |
|-----------|--|
| 2013–2017 | Otvoreni dani Kemijskog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta u Zagrebu |
|-----------|--|